

(19) 日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(11) 国際公開番号

WO 01/019923

発行日 平成15年4月2日 (2003.4.2)

(43) 国際公開日 平成13年3月22日 (2001.3.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

L

B 4 1 M 5/26

C 0 9 K 3/00

U

C 0 9 K 3/00

B 4 1 M 5/26

Q

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 68 頁)

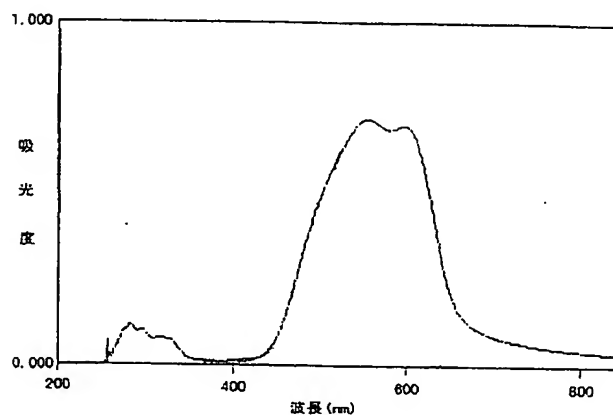
出願番号 特願2001-523696( P2001-523696)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JPO0/06312  
 (22) 国際出願日 平成12年9月14日 (2000.9.14)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-259857  
 (32) 優先日 平成11年9月14日 (1999.9.14)  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-143035( P2000-143035)  
 (32) 優先日 平成12年5月16日 (2000.5.16)  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71) 出願人 株式会社林原生物化学研究所  
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号  
 (72) 発明者 笠田 千秋  
 岡山県岡山市倉田524番地の5  
 (72) 発明者 段王 保文  
 岡山県岡山市平井3丁目981番地の20  
 (72) 発明者 河田 敏雄  
 岡山県岡山市青江3丁目7番5号  
 (72) 発明者 安井 茂男  
 岡山県岡山市福島2丁目10番9号

(54) 【発明の名称】 スチリル色素

(57) 【要約】

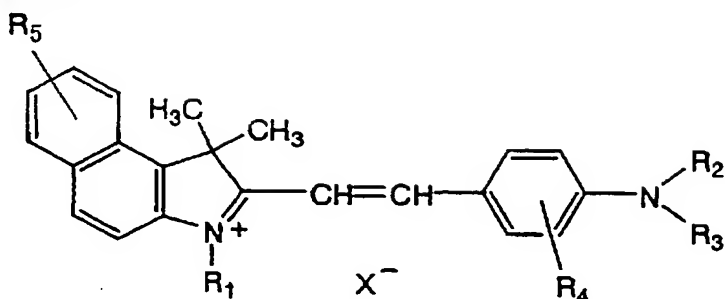
高密度光記録媒体において良好な記録特性を発揮するスチリル色素とその用途を提供する。特定の構造を有するジメチン系スチリル色素、そのジメチン系スチリル色素を含んでなる光吸収剤及び光記録媒体、さらには、活性メチル基を有する3, 3-ジメチルベンゾインドリウム化合物又はアミノスルホニル基を有する3, 3-ジメチルインドリウム化合物のいずれかと、アルデヒド基を有する芳香族アミン化合物とを反応させる工程を経由するジメチン系スチリル色素の製造方法を提供することによって解決する。



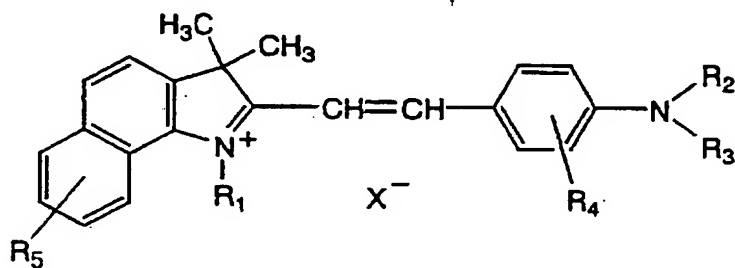
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1乃至一般式3のいずれかで表されるジメチン系スチリル色素。

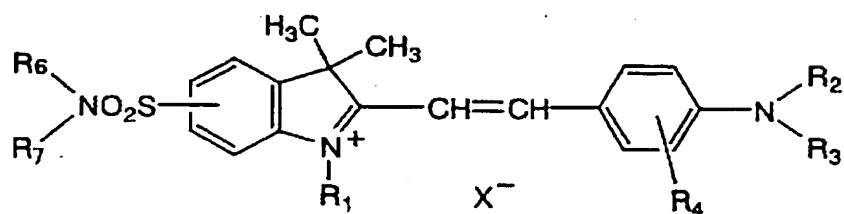
一般式1:



一般式2:



一般式3:



一般式1乃至一般式3を通じて、 $R_1$ は脂肪族炭化水素基を表し、その脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。 $R_2$ 及び $R_3$ は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は置換基を有していても、それらが結合する窒素原子のみ含むか、さらに、その窒素原子が結合するベンゼン環をも含んで環状構造を形成していてもよい。 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。 $X^-$ は適宜の対イオンを表す。なお、一般式3において、 $R_6$ 及び／又は $R_7$ は脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基のいずれかであって（互いに結合し合

って環状構造を形成する場合を含む)、いずれか一方のみが炭化水素基である場合、他方は水素原子を表すものとする。

【請求項2】 薄膜状態において波長650nm付近の可視光を実質的に吸収する請求の範囲第1項に記載のジメチン系スチリル色素。

【請求項3】 融点と区別し難い分解点か分解点のみを有する請求の範囲第1項又は第2項に記載のジメチン系スチリル色素。

【請求項4】 分解点が250℃以上である請求の範囲第1項、第2項又は第3項に記載のジメチン系スチリル色素。

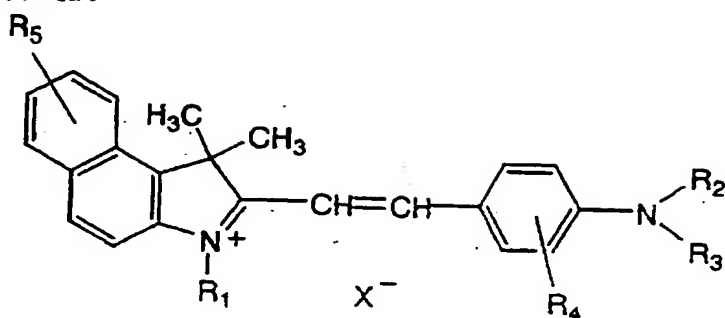
【請求項5】 対イオンが耐光性改善能を有する有機金属錯体アニオンである請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項に記載のジメチン系スチリル色素。

【請求項6】 対イオンがアゾ系の有機金属錯体アニオンである請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項に記載のジメチン系スチリル色素。

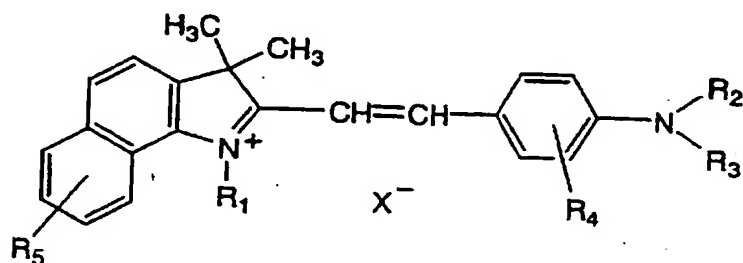
【請求項7】 融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、かつ、薄膜状態において波長650nm付近の可視光を実質的に吸収するジメチン系スチリル色素。

【請求項8】 一般式1乃至一般式3のいずれかで表される請求の範囲第7項に記載のジメチン系スチリル色素。

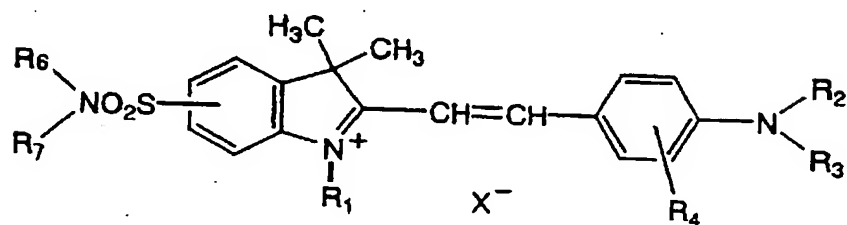
一般式1:



一般式2:



一般式3:



一般式1乃至一般式3を通じて、 $R_1$ は脂肪族炭化水素基を表し、その脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよい。 $R_2$ 及び $R_3$ は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、それらの脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は置換基を有していても、それらが結合する窒素原子のみ含むか、さらに、その窒素原子が結合するベンゼン環をも含んで環状構造を形成していてもよい。 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。 $X^-$ は適宜の対イオンを表す。なお、一般式3において、 $R_6$ 及び／又は $R_7$ は脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基のいずれかであって（互いに結合し合っ環状構造を形成する場合を含む）、いずれか一方のみが炭化水素基である場合、他方は水素原子を表すものとする。

【請求項9】 分解点が250℃以上である請求の範囲第7項又は第8項に記載

のジメチン系スチリル色素。

【請求項10】対イオンが耐光性改善能を有する有機金属錯体アニオンである請求の範囲第7項、第8項又は第9項に記載のジメチン系スチリル色素。

【請求項11】対イオンがアゾ系の有機金属錯体アニオンである請求の範囲第7項、第8項、第9項又は第10項に記載のジメチン系スチリル色素。

【請求項12】請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載のジメチン系スチリル色素を含んでなる光吸収剤。

【請求項13】請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載のジメチン系スチリル色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求の範囲第12項に記載の光吸収剤。

【請求項14】請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載のジメチン系スチリル色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求の範囲第12項又は第13項に記載の光吸収剤。

【請求項15】薄膜状態において波長650nm付近のレーザー光に感度を有する請求の範囲第12項、第13項又は第14項に記載の光吸収剤。

【請求項16】請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載のジメチン系スチリル色素を含んでなる光記録媒体。

【請求項17】記録層が、請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載のジメチン系スチリル色素とともに、可視光に感度を有する他の有機色素化合物を1又は複数含んでなる請求の範囲第16項に記載の光記録媒体。

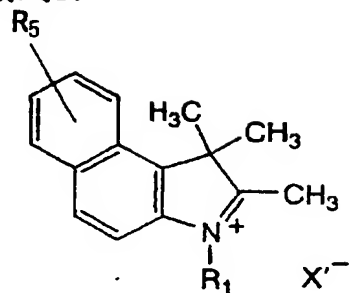
【請求項18】記録層が、請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載のジメチン系スチリル色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求の範囲第16項又は第17項に記載の光記録媒体。

【請求項19】書込光として、波長650nm付近のレーザー光を用いる請求の範囲第16項、第17項又は第18項に記載の光記録媒体。

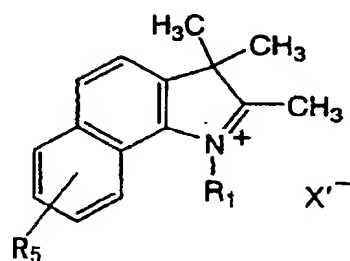
【請求項20】一般式1乃至一般式3に対応するR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>乃至R<sub>7</sub>を有する一般式4乃至一般式6のいずれかで表される化合物と、一般式1乃至一般式3に対応するR<sub>2</sub>乃至R<sub>4</sub>を有する一般式7で表される化合物とを反応させる工程を経由する請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載のジメチン系スチリル色

素の製造方法。

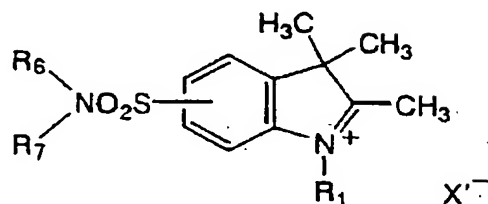
一般式4:



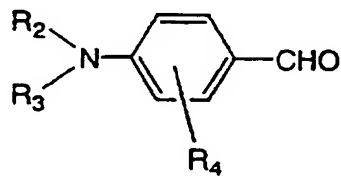
一般式5:



一般式6:



一般式7:



一般式4乃至一般式6において、 $X'^{-}$ は適宜の対イオンを表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

この発明は有機色素化合物に関するものであり、詳細には、光記録媒体における光吸収剤として有用なジメチン系スチリル色素に関するものである。

## 背景技術

マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチン色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板に塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機系光記録媒体の一種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を市販の読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するためのさらなる高密度化である。現在、斯界において鋭意推進されている高密度化の研究は、主として、情報の書込に用いるレーザー光の波長をGaAlAs系半導体による現行の775nm乃至795nmから700nm以下に短波長化することによって、片面当りの記録容量を4.7GB以上に増大することを目指してい

る。しかしながら、CD-R用として開発されたポリメチン色素は、DVD-Rなどの高密度光記録媒体において、その多くが波長700nm以下のレーザー光を用いて情報を適切に書き込んだり読み取ったりできないことから、現状のままでは各方面で希求されている高密度化の要請に応じられないこととなる。

有機系光記録媒体の高密度化を妨げる別の原因として、色素の熱分解性、耐熱性の問題がある。すなわち、有機系光記録媒体においては、レーザー光を吸収した色素が融解し、分解し、その際に発生する熱を利用してピットを形成しているところ、公知のポリメチン色素の多くは融点と分解点が互いに分離しているうえに、それらの温度差が大きいことから、レーザー光を照射したときのピットの形成が緩慢になり、融解熱や分解熱が照射点の周囲にまで伝導して既に形成されている近接ピットを変形させ易いという問題がある。さらに、公知のポリメチン色素の多くは分解点が低く、その結果として、耐熱性が小さいことから、読取に際して、レーザー光に長時間露光させると、蓄積した熱によって記録面におけるピット周辺とピットが形成されていない部分を変形し易いという問題がある。

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、高密度光記録媒体において優れた記録特性を発揮する有機色素化合物とその用途を提供することにある。

#### 発明の開示

斯かる課題を解決すべく、本発明者が鋭意研究し、検索したところ、活性メチル基を有する3,3-ジメチルベンゾインドリウム化合物又はアミノスルホニル基を有する3,3-ジメチルインドリウム化合物のいずれかと、アルデヒド基を有する芳香族アミン化合物とを反応させる工程を経由して得ることのできる特定のジメチン系スチリル色素（以下、単に「スチリル色素」と呼称することがある。）は、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長650nm付近の可視光を実質的に吸収することを見出した。また、斯かるスチリル色素の多くは、公知の類縁化合物とは違って、融点と区別し離い分解点か分解点のみを有し、しかも、公知の類縁化合物と比較して、分解点が有意に高く、耐熱性が大きいうえに、分解点付近において急峻に分解することを見出した。斯かるスチリル色素は、光記録媒体において、波長650nm付近のレーザー光を照射すると、記録面に安定にして微小なピットを高密度且つ迅速に形成することを確認した。この発

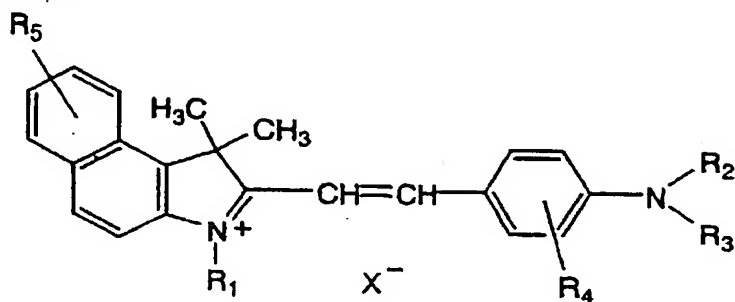


明は新規な有機色素化合物の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

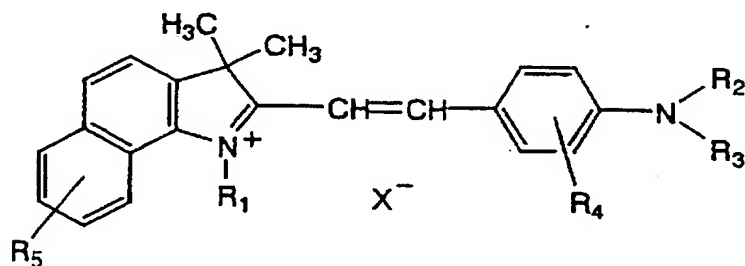
発明を実施する最良の形態

この発明は、前述の課題を、一般式1乃至一般式3のいずれかで表されるスチリル色素、とりわけ、薄膜状態において波長650nm付近の可視光を実質的に吸収し、かつ、融点と区別し難い分解点が分解点のみを有するスチリル色素を提供することによって解決するものである。

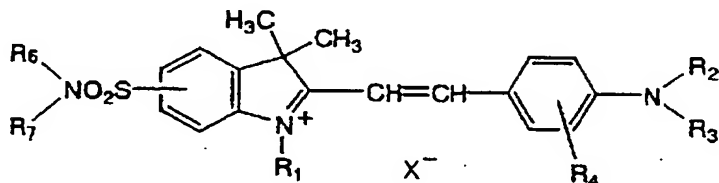
一般式1:



一般式2:



一般式3:



一般式1乃至一般式3を通じて、 $R_1$ は脂肪族炭化水素基を表し、個々の脂肪族炭化水素基としては、炭素数8まで、通常、炭素数5以下の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペ

ンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-ペンテニル基などが挙げられる。斯かる脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ナフトキシ基などのエーテル基、フェニル基、ビフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、2-ピリジル基、2-キノリル基、2-テトラヒドロピラニル基、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル基、1,3-ジオキサラン-2-イル基、3,5-ジメチル-イソオキサゾール-4-イル基、3-ピペリジニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、1-ピペラジニル基、ピロリジン-1-イル基、1-メチル-2-ピロリジニル基、2-ベンゾイミダゾリル基、5-ウラシル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基などの複素環基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、さらには、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホニル基、アミド基などの酸素、硫黄又は窒素を含む特性基が挙げられる。

また、一般式1乃至一般式3を通じて、 $R_2$ 及び $R_3$ は互いに同じか異なる脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。個々の脂肪族炭化水素基としては、通常、炭素数4以下の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられ、また、芳香族炭化水素基としては、通常、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基などの短鎖長脂肪族炭化水素基を1又は複数有することある単環式芳香族炭化水素が採用される。これらの脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキ

シ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、ビフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、キシリル基、メシチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホニル基、スルホ基、アミド基などの酸素、窒素又は硫黄を含む特性基を1又は複数有するか、あるいは、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が結合している窒素原子のみ含むか、さらに、その窒素原子が結合しているベンゼン環をも含んで、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ユロリジン環、テトラヒドロキノリン環などの環状構造を形成していてもよい。

さらに、一般式1乃至一般式3を通じて、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子又は適宜の置換基を表す。R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>における望ましい置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などのアシルアミノ基、メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、プロピルスルホニルアミノ基、イソプロピルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基などのスルホニルアミノ基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基などのスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、イソプロピルアミノスルホニル基などのアルキルアミノスルホニル基、さらには、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ニトロ

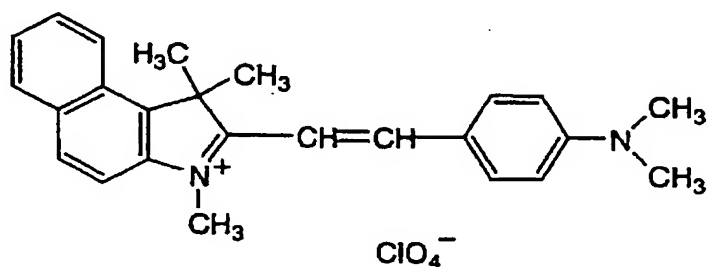
基などが挙げられる。なお、 $R_1$ が水素原子以外の置換基である場合、その結合位置としては、通常、2位が選択される。

一般式3において、 $R_1$ 及び/又は $R_2$ は脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基であって、いずれか一方のみが炭化水素基の場合、他方は水素原子を表す。個々の炭化水素基としては、通常、炭素数8以下の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、5-メチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、とりわけ、炭素数4以下のものが望ましい。なお、 $R_1$ 及び $R_2$ は、オキシ基、チオ基、イミノ基などを介して互いに結合し合い、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環などの環状構造を形成していてもよい。また、スチリル色素全体の構造にもよるけれども、アミノスルホニル基の結合位置としては、通常、5位が選択される。

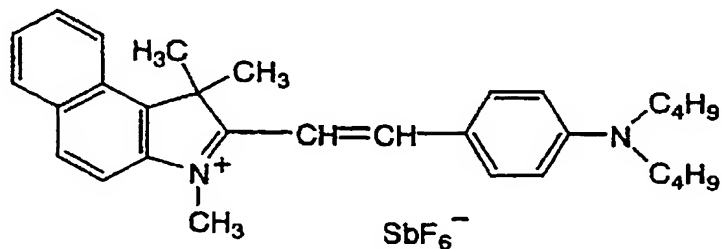
一般式1乃至一般式3を通じて、 $X^-$ は対イオンを表す。用途にもよるけれども、対イオンとしては、個々の有機溶剤におけるスチリル色素の溶解度やガラス状態における安定性を勘案しながら適宜のものとすればよく、通常、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化磷酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、磷酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸アニオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレンジスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸アニオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系などの有機金属錯体アニオンなどから選択する。なお、一般式1乃至一般式3で表されるスチリル色素において、構造上、シス/トランス異性体が存在する場合には、いずれの異性体もこの発明に包含されるものとする。

この発明によるスチリル色素の具体例としては、例えば、化学式 1 乃至化学式 81 で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収する。また、その多くは、融点と区別し難い分解点が分解点のみを有するうえに、分解点が高く、分解点付近で急峻に分解する。したがって、これらのスチリル色素は、波長 650 nm 付近の可視光に感度を有する光吸収剤として、書込光として斯かるレーザー光を用いる DVD-R などの高密度光記録媒体において極めて有用である。

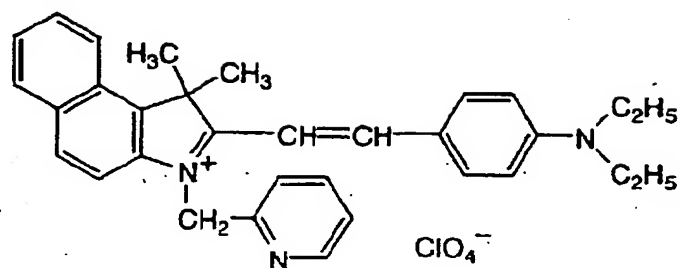
化学式1:



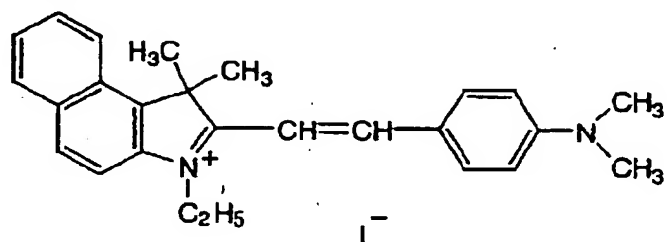
化学式2:



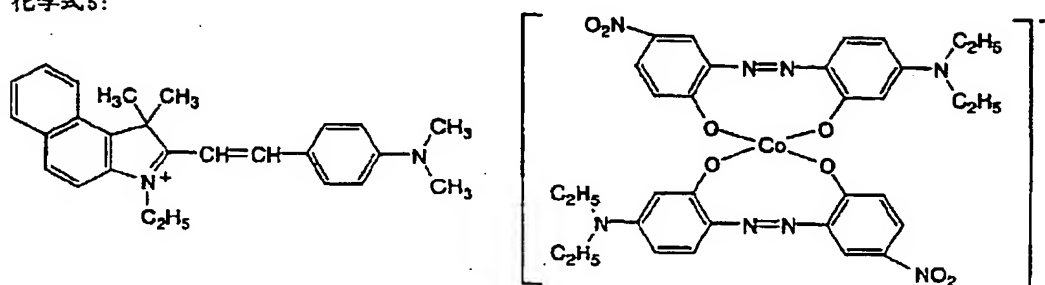
化学式3:



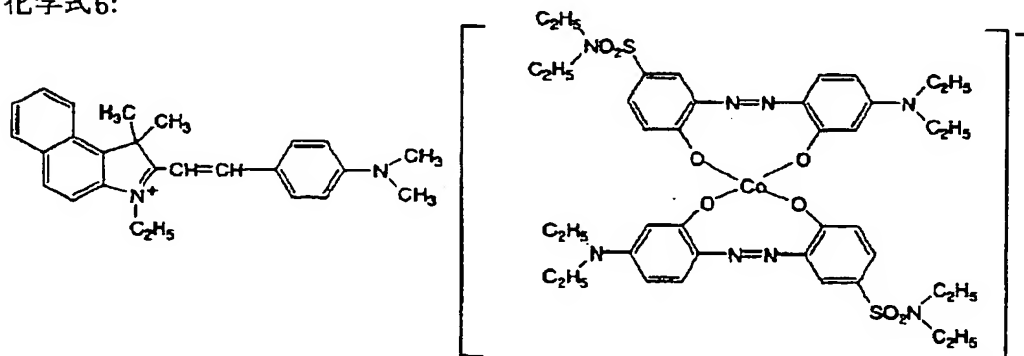
化学式4:



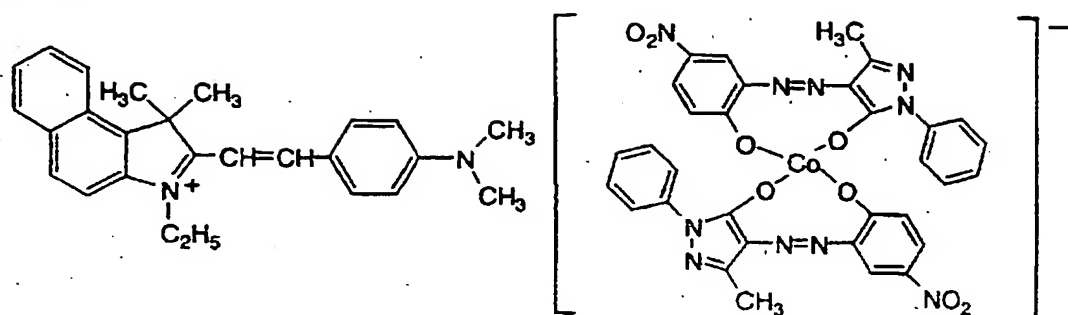
化学式5:



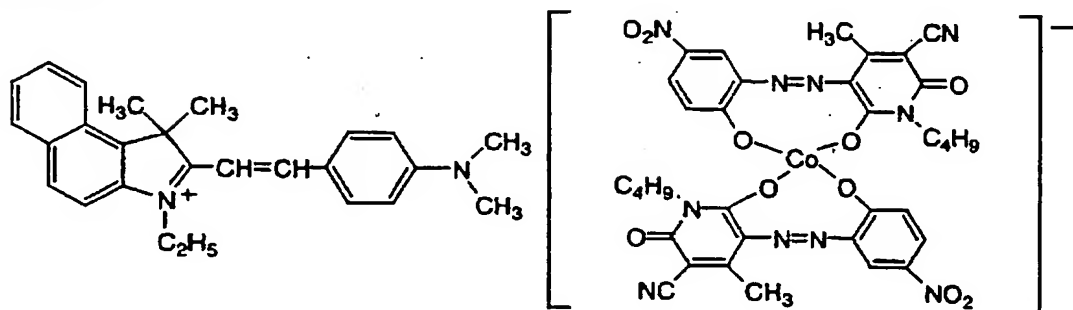
化学式6:



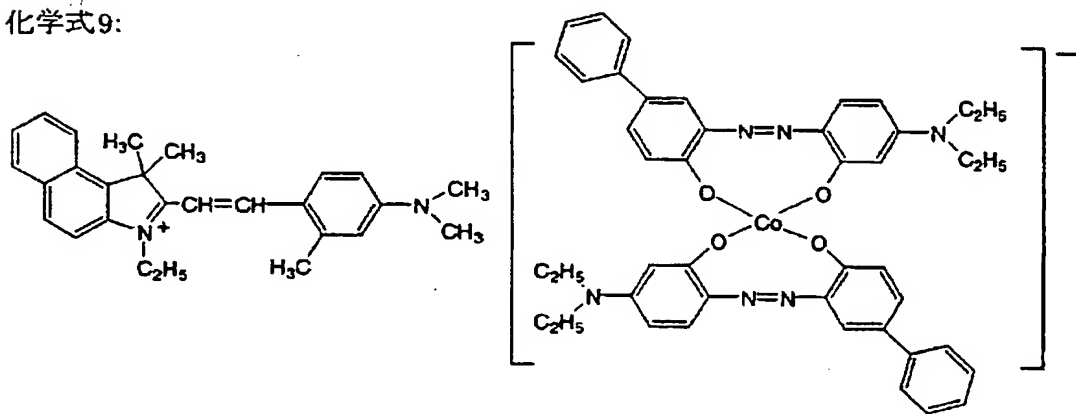
化学式7:



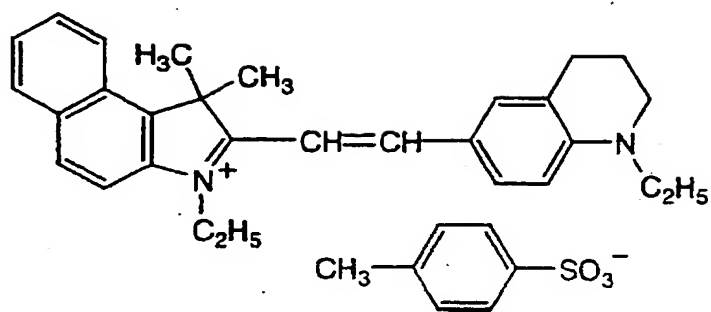
化学式8:



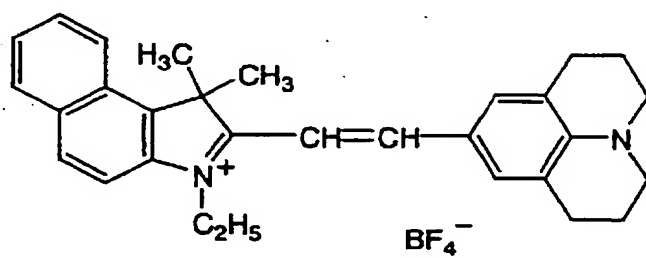
化学式9:



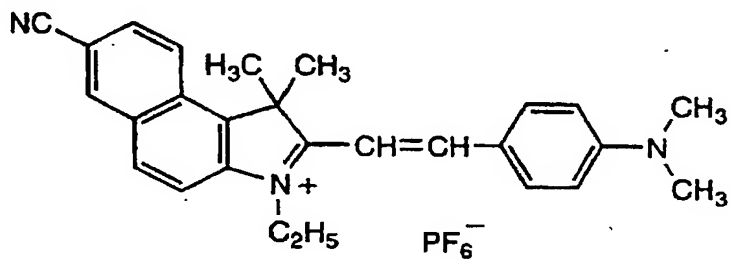
化学式10:



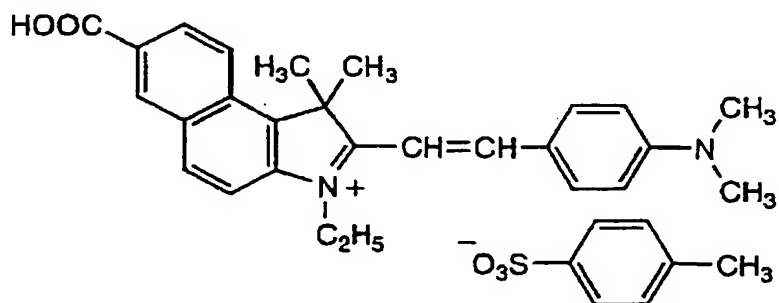
化学式11:



化学式12:

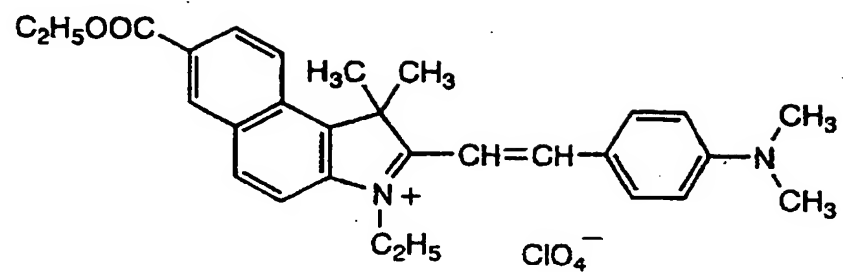


化学式13:

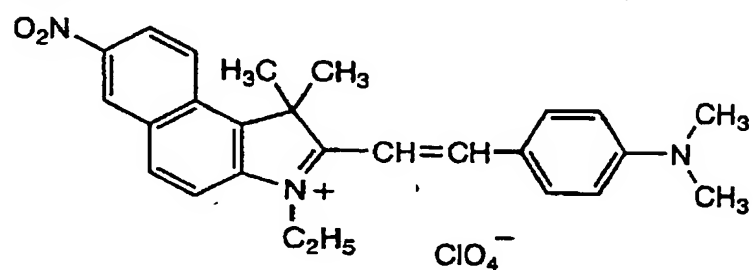




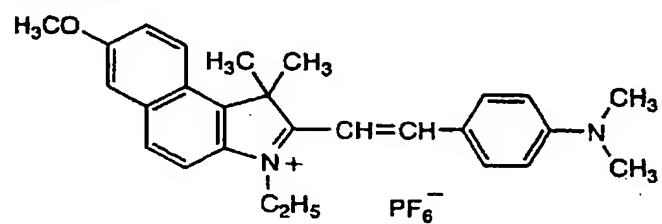
化学式14:



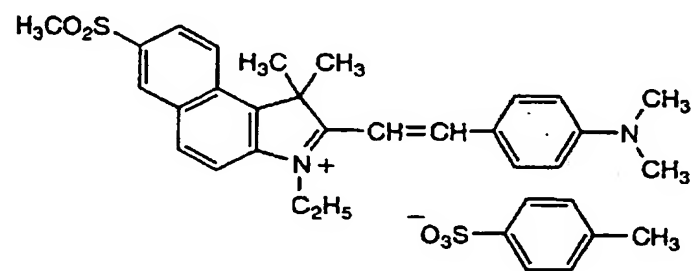
化学式15:



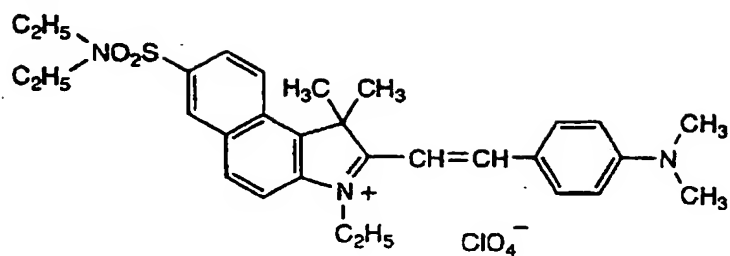
化学式16:



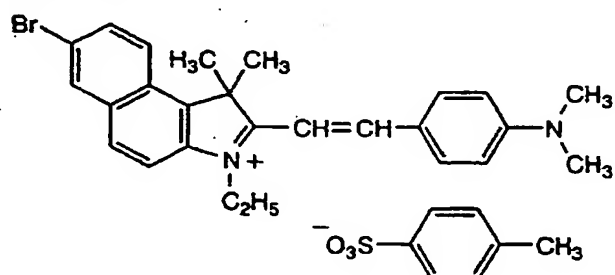
化学式17:



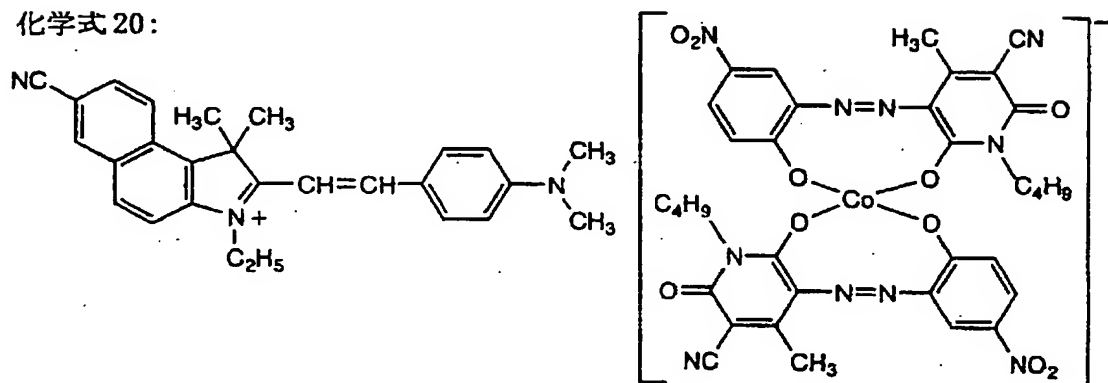
化学式18:



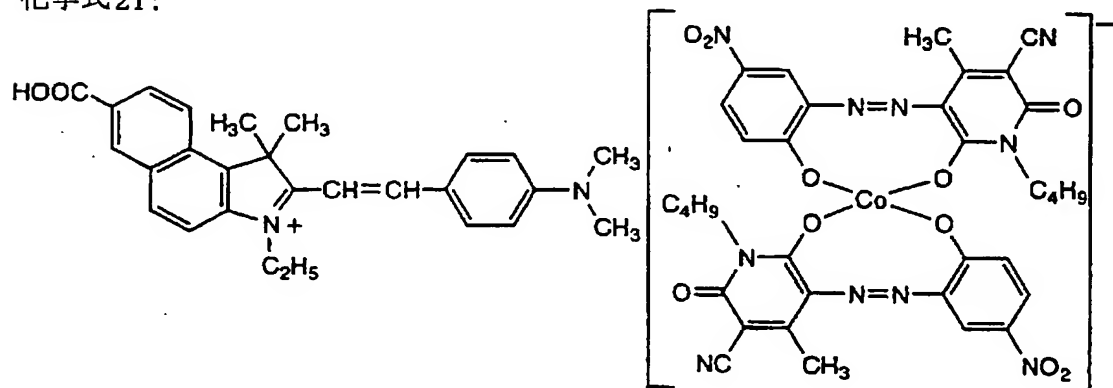
化学式19:



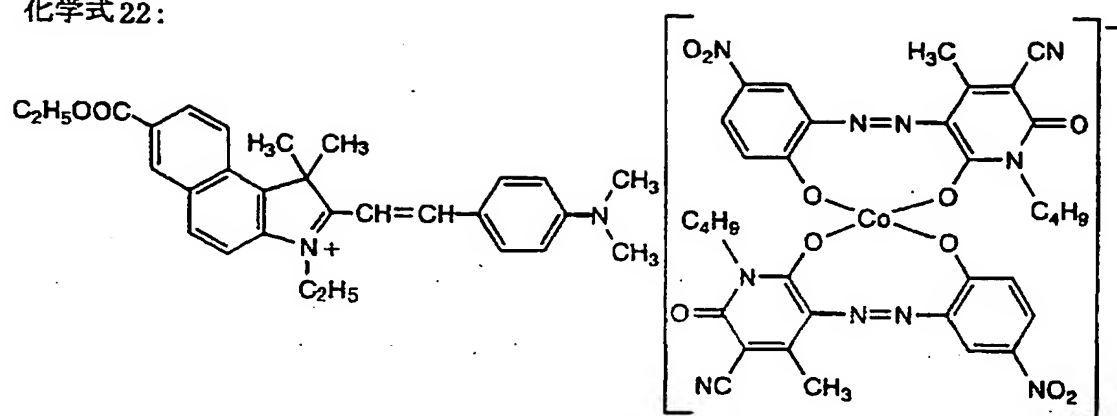
化学式 20:



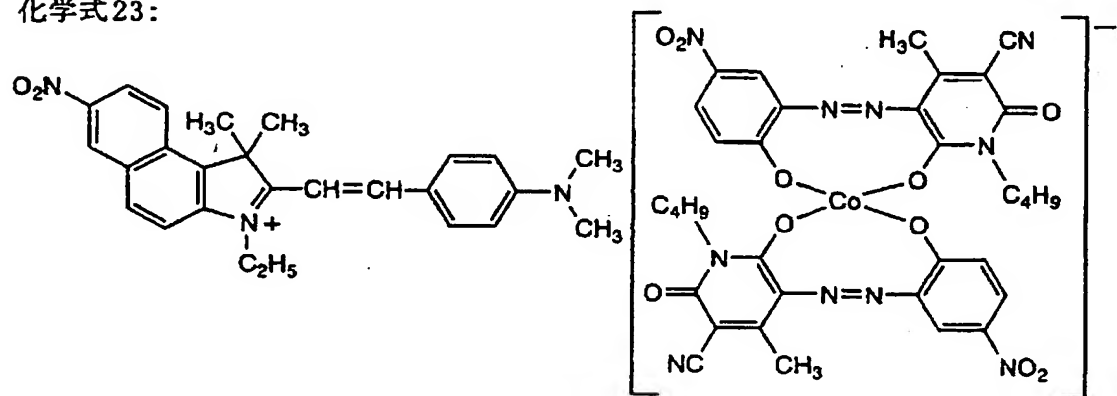
化学式 21:



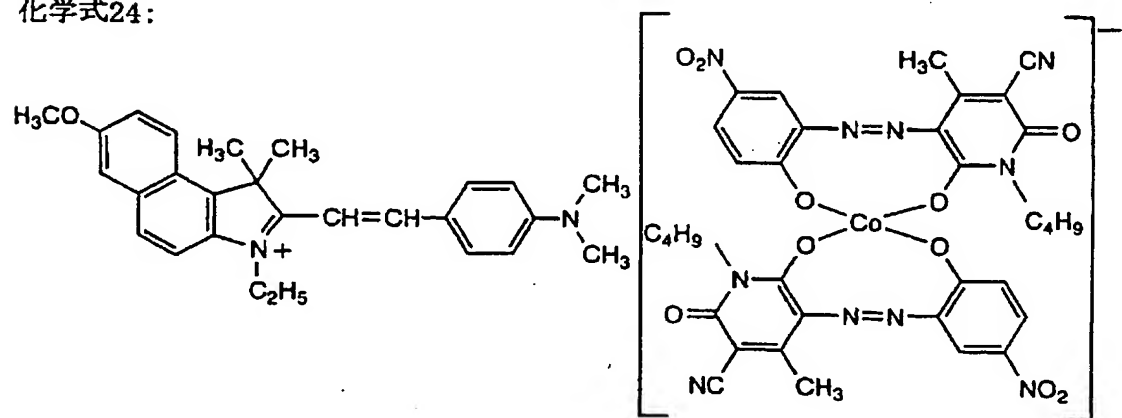
化学式 22:



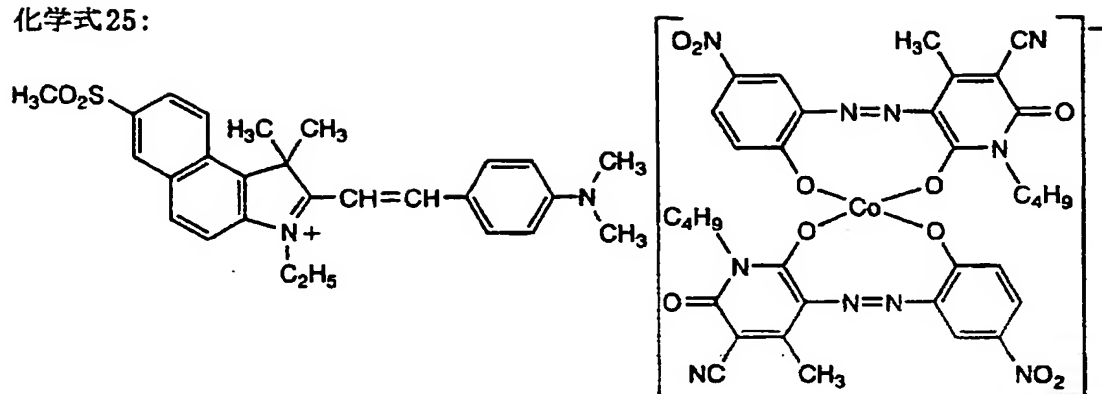
化学式 23:



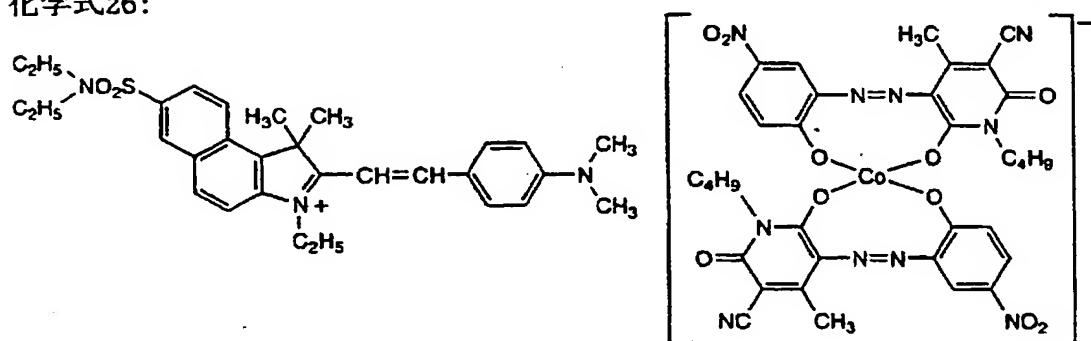
化学式 24:



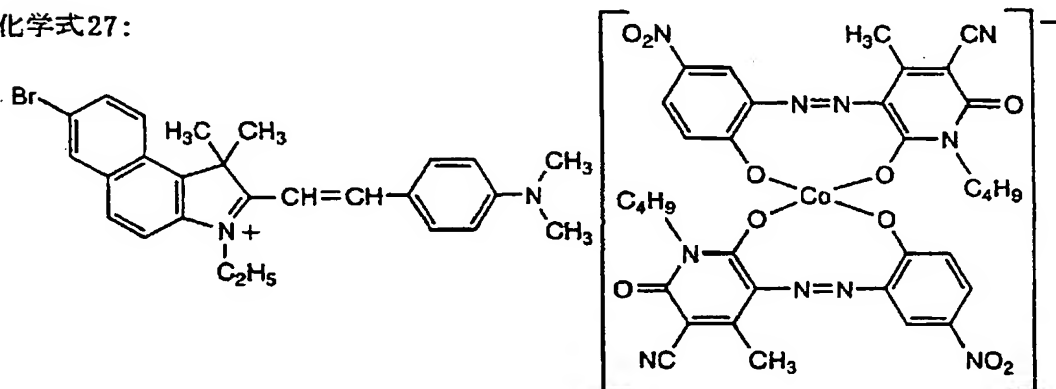
化学式 25:



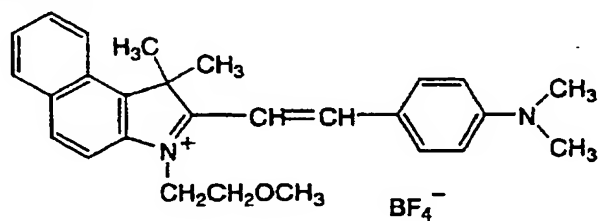
化学式 26:



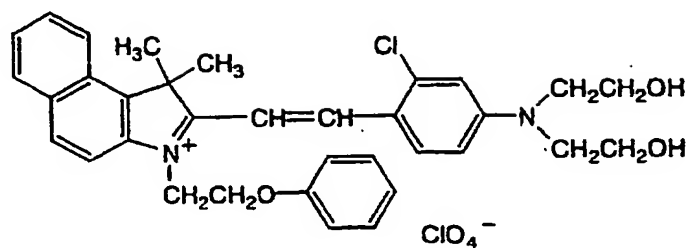
化学式 27:



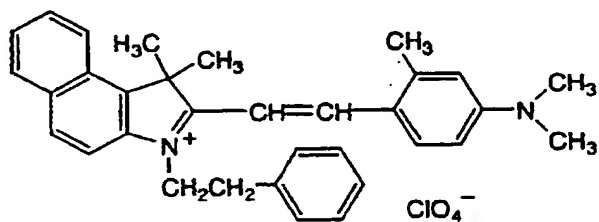
化学式 28:



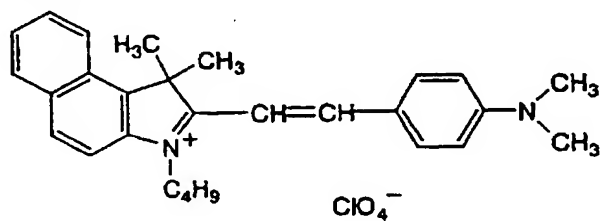
化学式29:



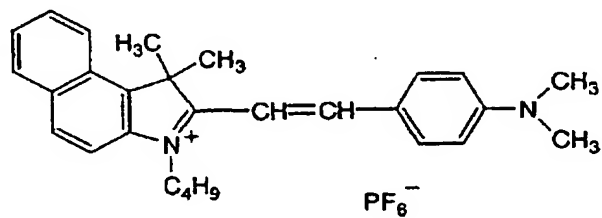
化学式30:



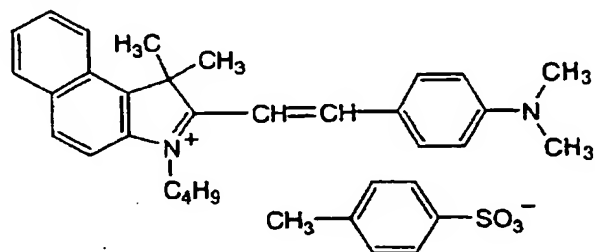
化学式31:



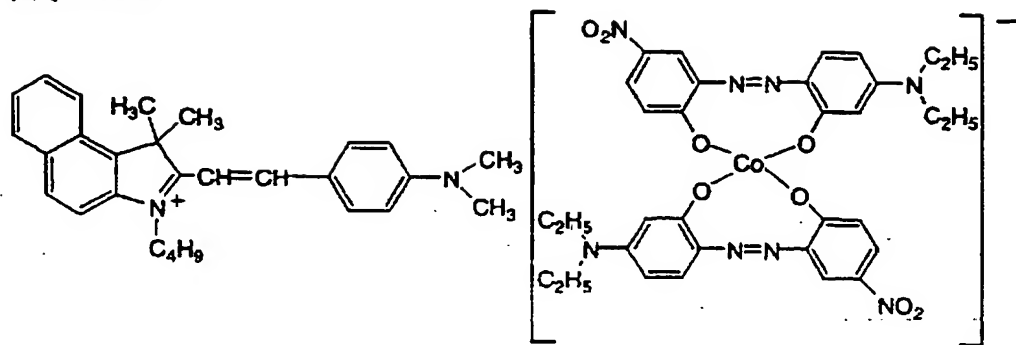
化学式32:



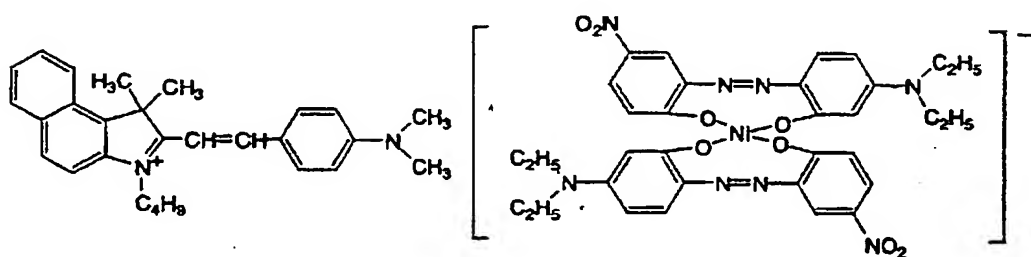
化学式33:



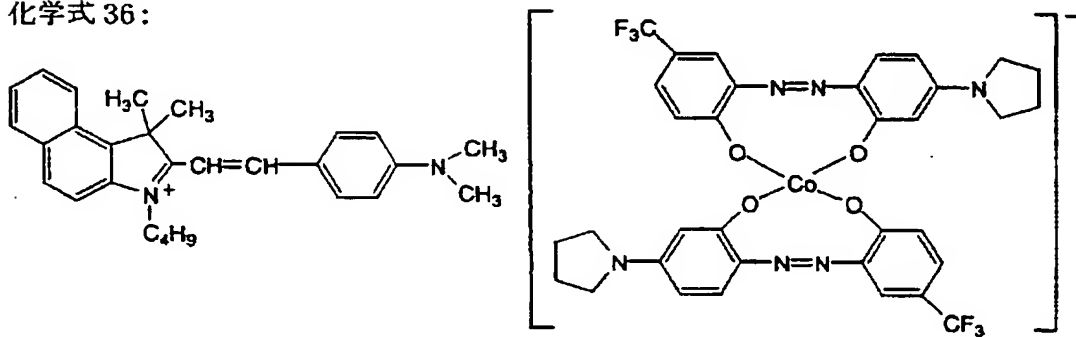
化学式 34:



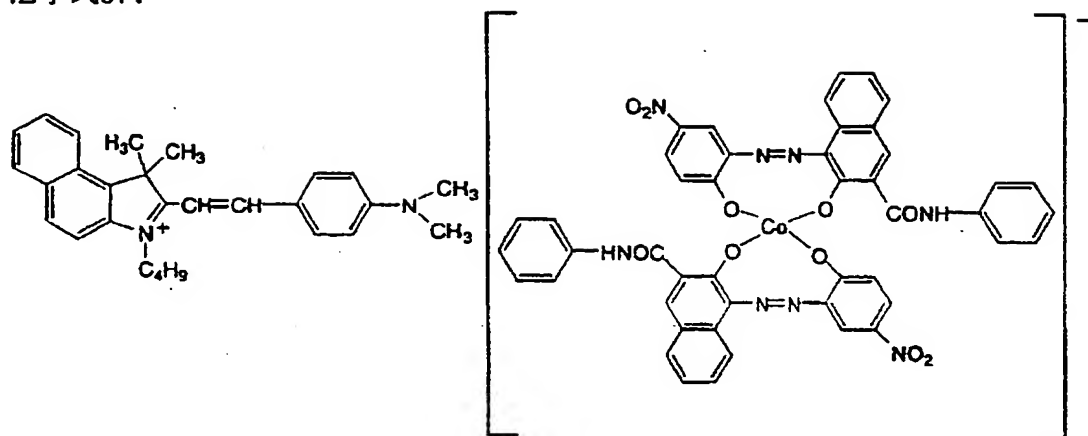
化学式 35:



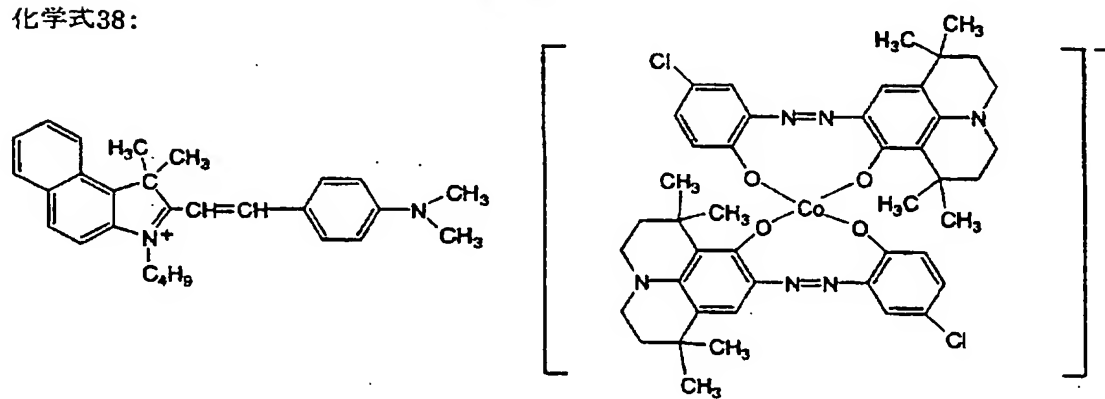
化学式 36:



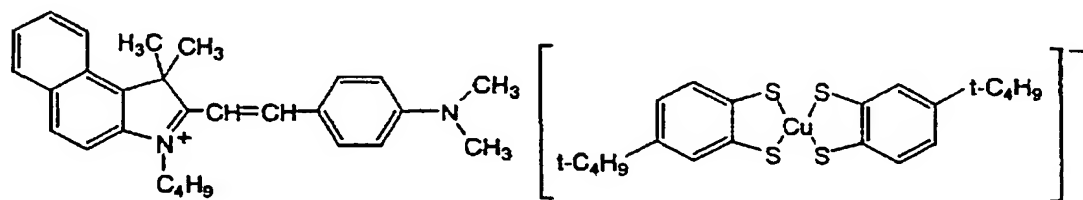
化学式37:



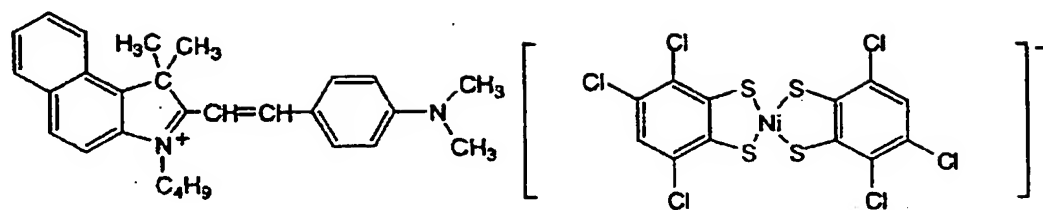
化学式38:



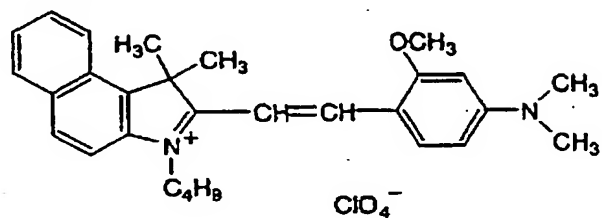
化学式 39:



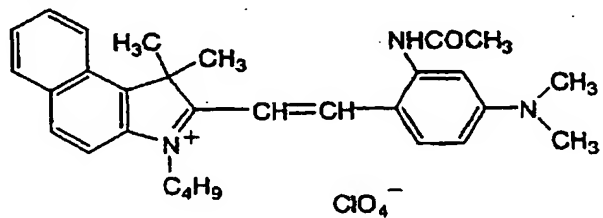
化学式40:



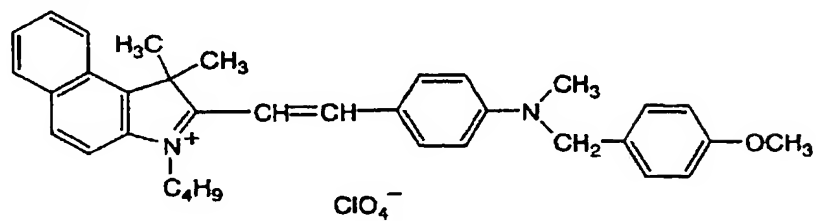
化学式41:



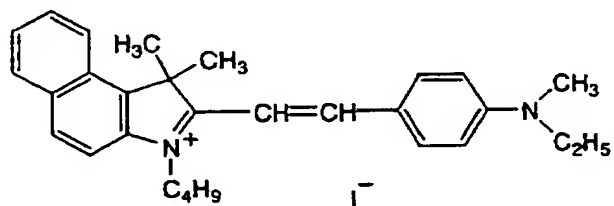
化学式42:



化学式43:

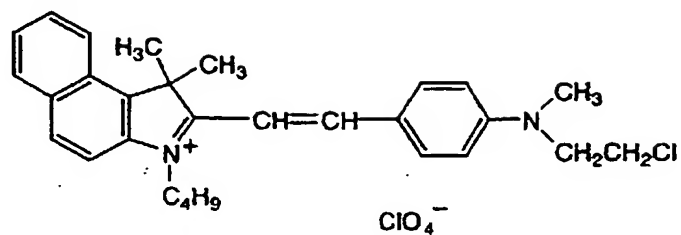


化学式44:

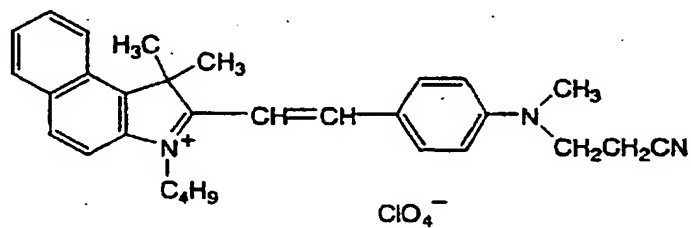




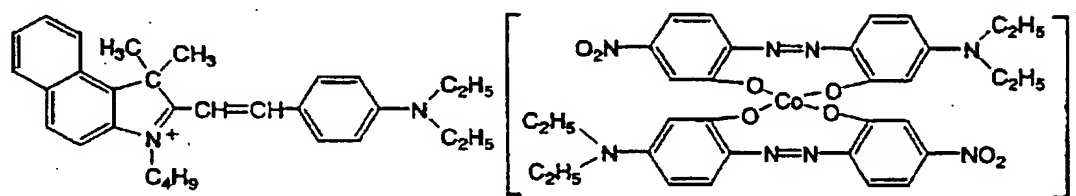
化学式 45:



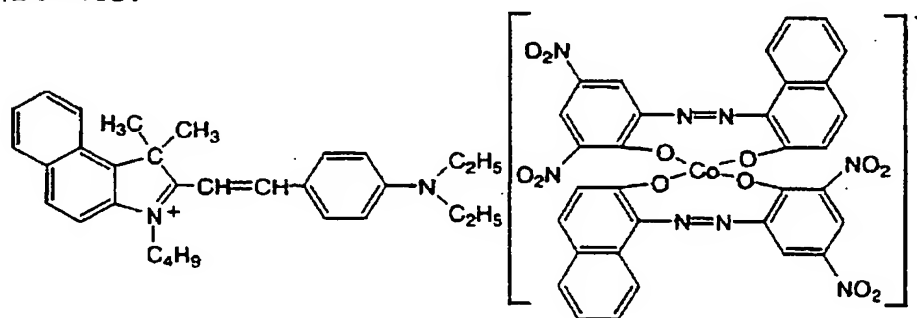
化学式 46:



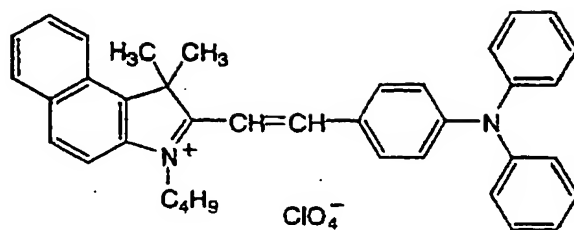
化学式 47:



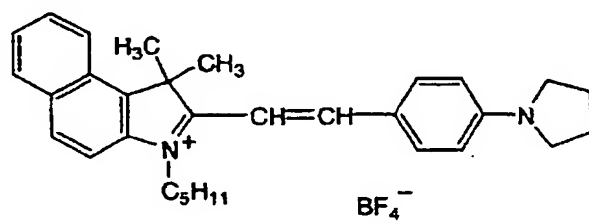
化学式 48:



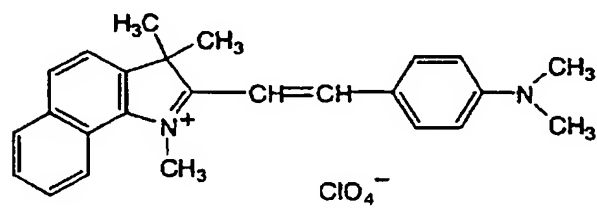
化学式 49:



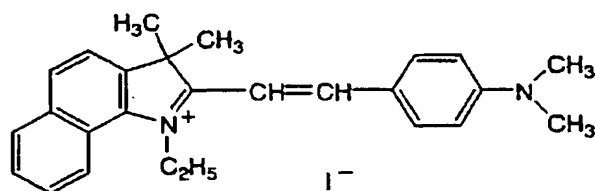
化学式 50:



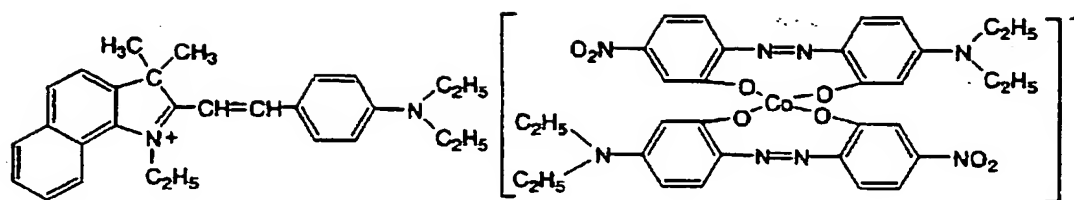
化学式 51:



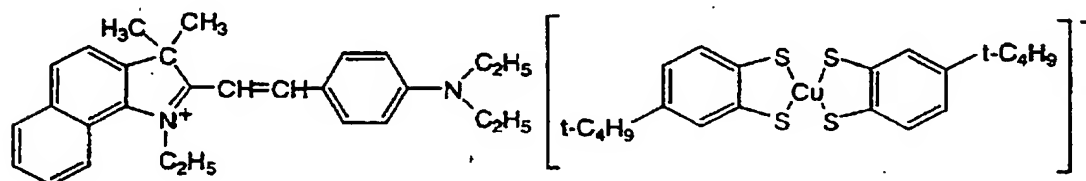
化学式 52:



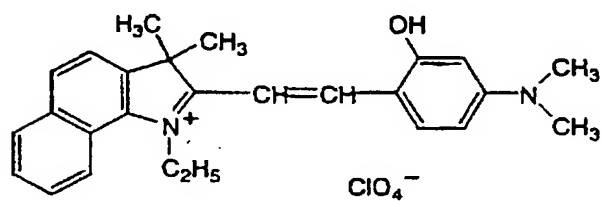
化学式 53:



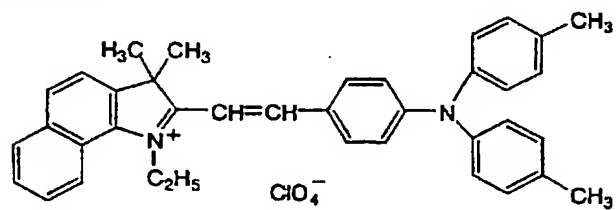
化学式 54:



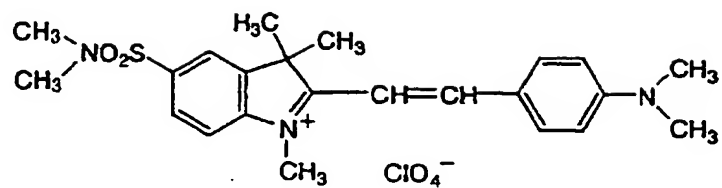
化学式 55:



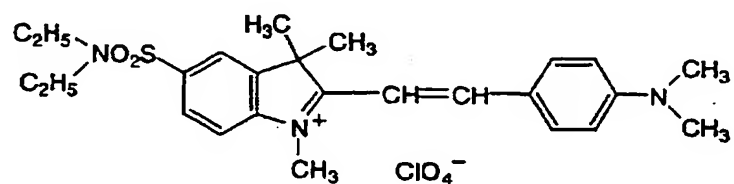
化学式 56:



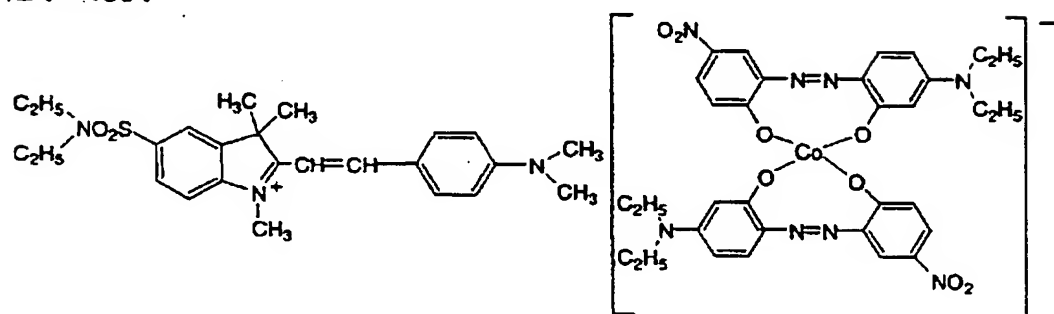
化学式57:



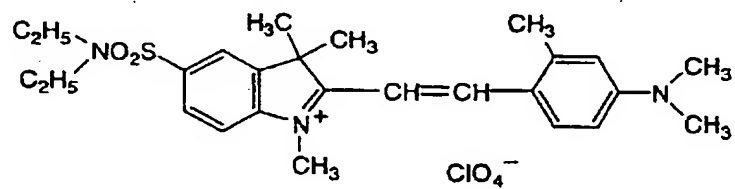
化学式58:



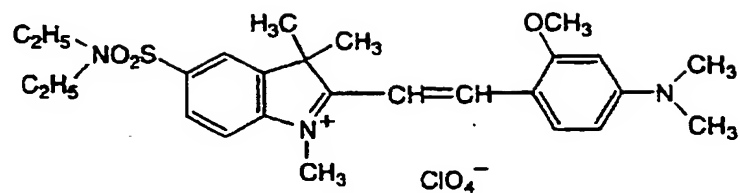
化学式59:



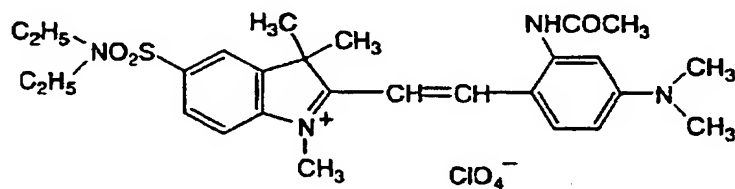
化学式60:



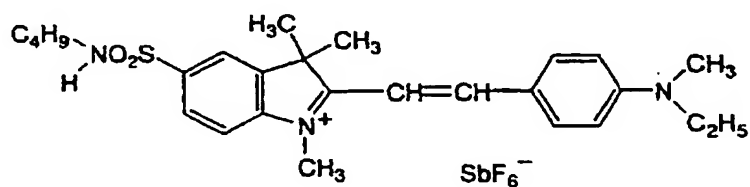
化学式 61:



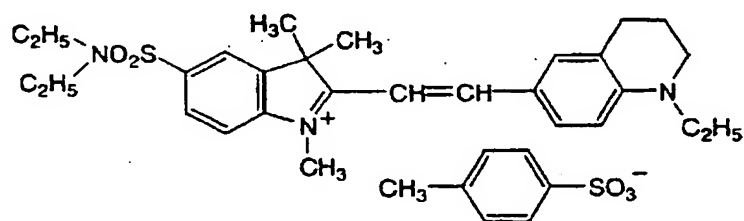
化学式 62:



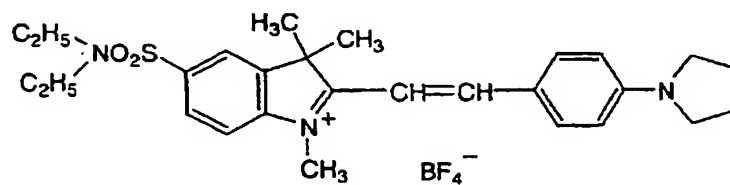
化学式 63:



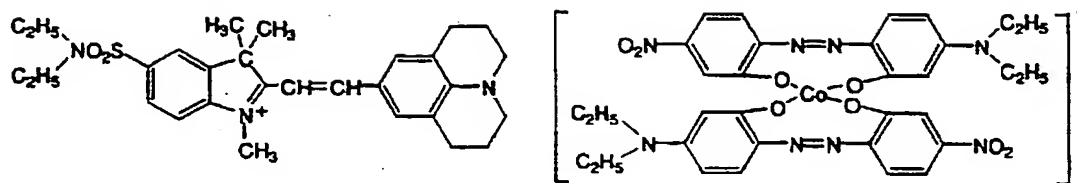
化学式 64:



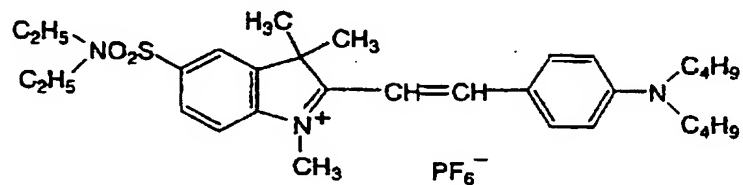
化学式 65:



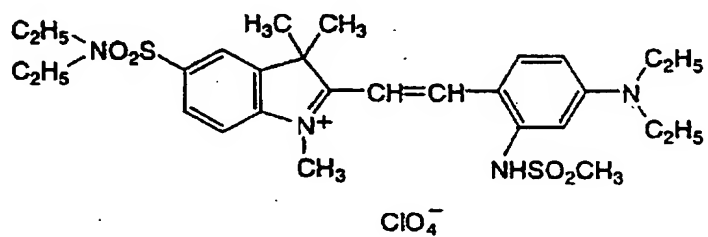
化学式 66:



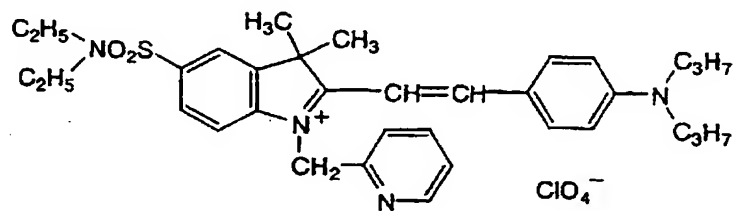
化学式 67:



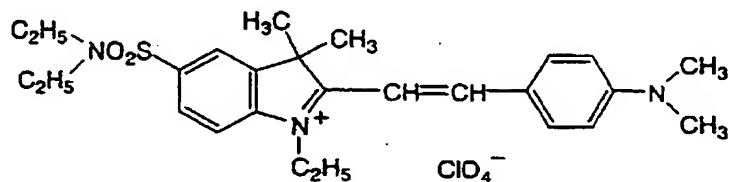
化学式 68:



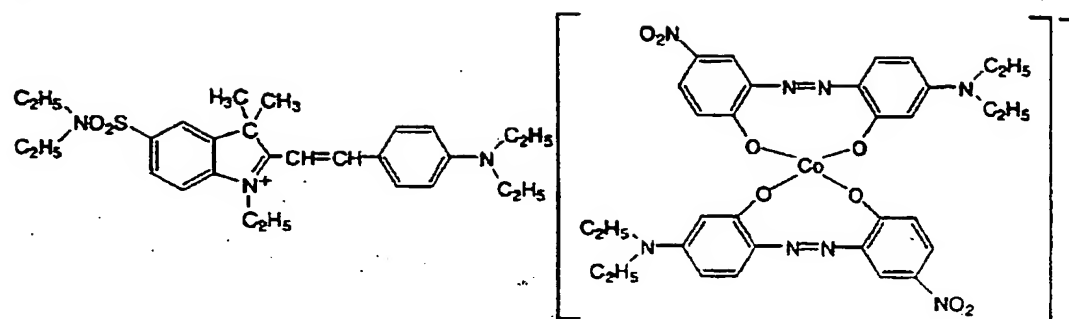
化学式 69:



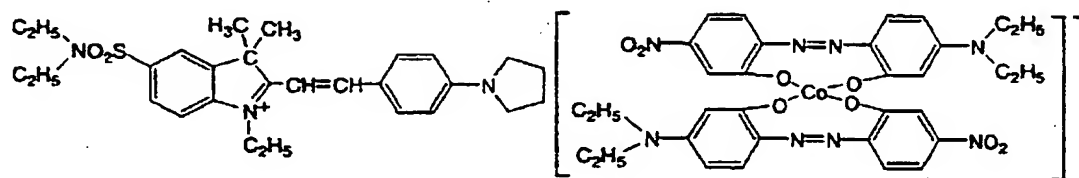
化学式 70:



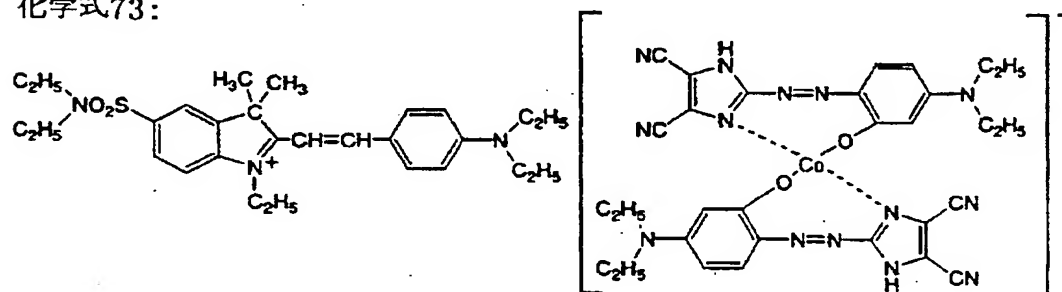
化学式71:



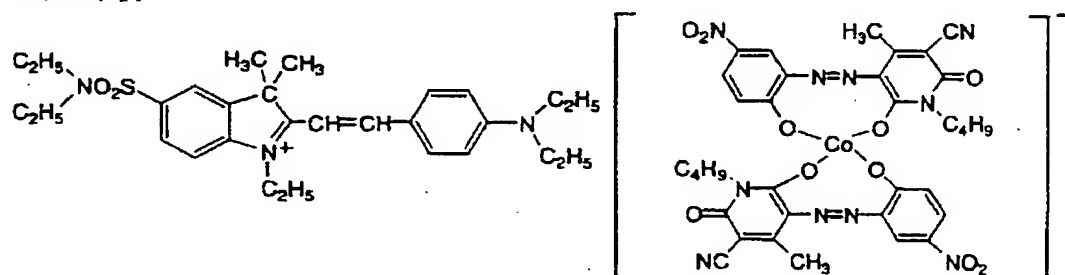
化学式72:



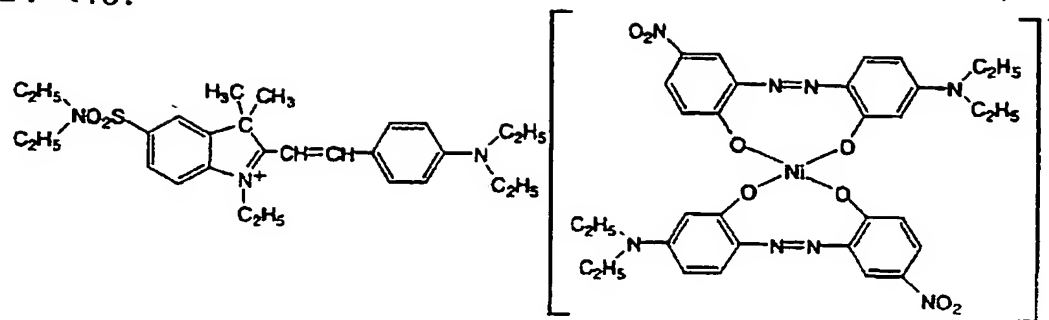
化学式73:



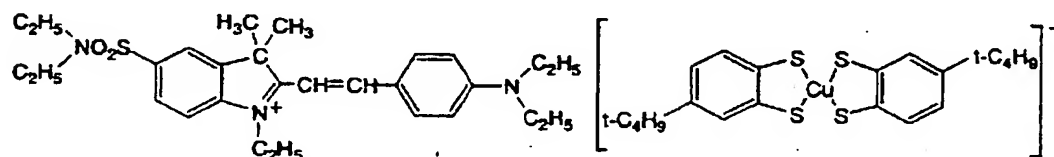
化学式74:



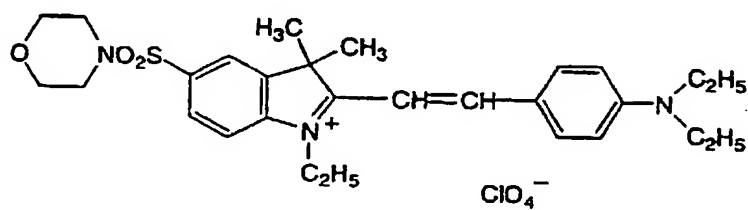
化学式 75:



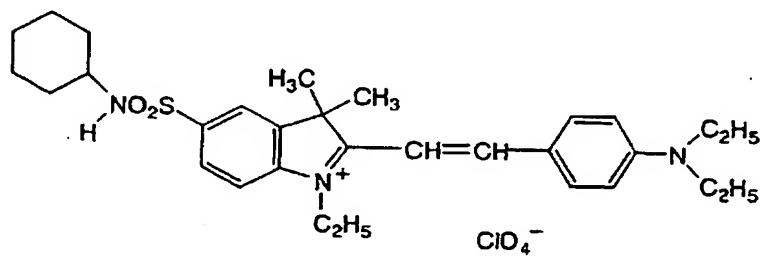
化学式 76:



化学式 77:

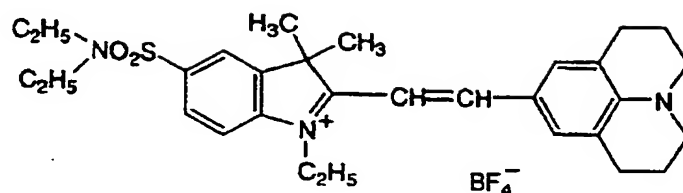


化学式 78:

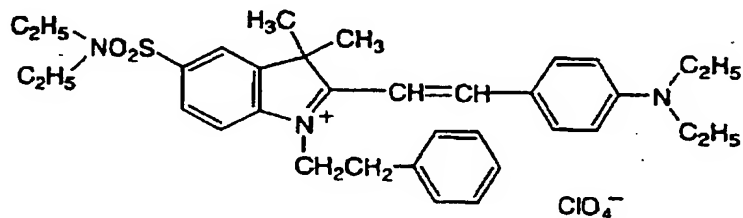




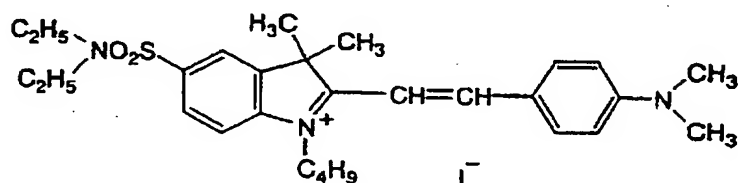
化学式79:



化学式80:

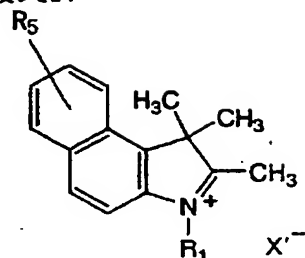


化学式81:

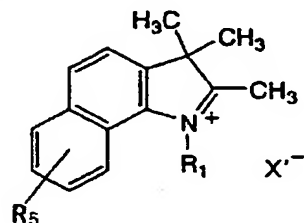


この発明のスチリル色素は種々の方法で製造することができる。経済性を重視するのであれば、活性メチル基を有する3,3-ジメチルベンゾインドリウム化合物又はアミノスルホニル基を有する3,3-ジメチルインドリウム化合物のいずれかと、アルデヒド基を有する芳香族アミン化合物とを反応させる工程を経由する方法が好適である。この方法によるときには、例えば、一般式1乃至一般式3に対応するR<sub>1</sub>、R<sub>5</sub>乃至R<sub>7</sub>を有する一般式4乃至一般式6で表される化合物と、一般式1乃至一般式3に対応するR<sub>2</sub>乃至R<sub>4</sub>を有する一般式7で表される化合物とを反応させることによって、この発明のスチリル色素が好収量で生成する。

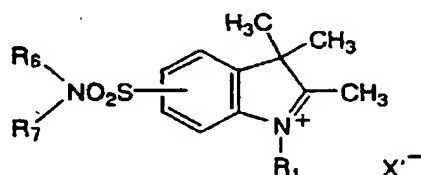
一般式4:



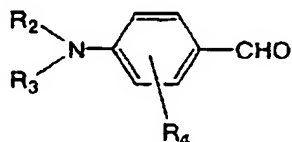
一般式5:



一般式6:



一般式7:



すなわち、反応容器に一般式4乃至一般式6のいずれかで表される化合物と一般式7で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピロリジン、アニリン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、N-メチルピロリドンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を

適量加えた後、加熱環流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度が周囲温度を上回る温度で反応させる。

溶剤として、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化合物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜混合して用いられる。

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応

の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。反応が完結したら、反応混合物のまま、必要に応じて、通常のカイオン交換反応をさせることによって、所望のカイオンを有するこの発明のスチリル色素を得る。化学式 1 乃至化学式 8 1 で表されるスチリル色素は、いずれも、斯かる方法によって所望量を得ることができる。ちなみに、一般式 4 乃至一般式 6 で表される化合物は、例えば、同じ特許出願人による特開平 10-316655 号公報に記載された方法に準じて調製することができる。一般式 4 乃至一般式 6 において、X は適宜のカイオンである。

斯くして得られるこの発明のスチリル色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための通常一般の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。なお、この発明のスチリル色素を DVD-R などの高密度光記録媒体における光吸収剤として用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

次に、この発明のスチリル色素の用途について説明すると、この発明のスチリル色素は、既述のとおり、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長 650 nm 付近の可視光、とりわけ、波長 630 乃至 680 nm のレーザー光を実質的に吸収する。しかも、この発明のスチリル色素は、公知の類縁化合物とは違って、後記する実施例の方法により測定すると、分解点（熱重量分析において、被験試料としてのスチリル色素の重量が減少し始める温度）が融点（示差熱分析において、被験試料としてのスチリル色素が吸熱し始める温度）と著しく近接し（通常、融点と分解点の温度差が 10℃ 以下）、融点と区別し難い分解点が分解点のみを有することに加えて、分解点が約 250℃ 以上、より好適なものにおいては、約 260 乃至 300℃ と極めて高いうえに、分解点付近で急峻に分解する。したがって、この発明のスチリル色素は、斯かる性質を具備する有機色素化合

物が必要とされる、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池及び染色をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有することとなり、とりわけ、波長 650 nm 付近のレーザー光に感度を有する光吸収剤として、情報の書込・読取に斯かるレーザー光を用いる DVD-R などの高密度光記録媒体において極めて有用である。

特に、この発明のスチリル色素は、DVD-R などの高密度光記録媒体に用いると、書込に際して、照射点のスチリル色素だけが速やかに分解して所定のピットを形成することとなり、公知の類縁化合物を用いる場合とは違って、融解熱や分解熱が照射点の周囲にまで伝導して既に形成されている近接ピットを変形することがないので、光記録媒体における限られた記録面に微小なピットを高密度且つ迅速に形成するのが極めて容易となる。融点や分解点の低いポリメチン色素は、読取に際して、光記録媒体を長時間読取光に露光させると、蓄積した熱によって記録面におけるピット周辺とピットが形成されていない部分を変形させ易いという問題があるところ、この発明のスチリル色素の多くは分解点が高いので、斯かる問題を招来し難い。加えて、この発明のスチリル色素の多くは、TFP などの光記録媒体の分野で頻用される有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、この発明のスチリル色素を光記録媒体の基板に塗布する作業の効率や製品の歩留りを上げたり、製品の品質、特性を高水準に維持するのが容易となる。

そこで、この発明によるスチリル色素の用途に関連して、有機熱変形型光記録媒体への適用を例に挙げて説明すると、この発明のスチリル色素は、光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は従来公知の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、光吸収剤として、この発明のスチリル色素の 1 又は複数に、記録層における光反射率や光吸収率を調節すべく、必要に応じて、可視光に感度を有する他の有機色素化合物の 1 又は複数を含むせしめたり、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを 1 又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面に均一に塗布し、乾燥させて記録層となる光吸収剤による薄

膜を形成した後、必要に応じて、反射率が45%以上、望ましくは、55%以上になるように、真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属若しくはそれらの合金か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを塗布し、光照射するか加熱して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。その後、必要に応じて、上述のようにして記録層、反射層及び記録層を形成した一对の基板を、例えば、接着剤、粘着シートなどにより保護層同士を対向させて貼り付けるか、あるいは、保護層に対して基板におけると同様の材料、形状の保護板を貼り付ける。

この発明のスチリル色素と組合せて用いる他の有機色素化合物としては、それが可視光に感度を有し、この発明のスチリル色素と組合せて用いることによって光記録媒体における記録層の光反射率や光吸収率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖か、あるいは、ジメチン鎖、トリメチン鎖、テトラメチン鎖、ペンタメチン鎖、ヘキサメチン鎖、ヘプタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に、置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 $\alpha$ -ナフトイミダゾール環、 $\beta$ -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 $\alpha$ -ナフトオキサゾール環、 $\beta$ -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 $\alpha$ -ナフトセレナゾール環、 $\beta$ -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、 $\alpha$ -ナフトチアゾール環、 $\beta$ -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 $\alpha$ -ナフトテルラゾール環、 $\beta$ -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダキノキサリン環、インダンジオン環

、インダゾール環、インドリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサ  
ンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘ  
キサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、  
チオオキサゾリドン環、チオフエン環、チオナフテン環、チオバルビツール酸環  
、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチ  
リジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリ  
ジン環、ピラゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、  
ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナ  
ントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、プテリ  
ジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、  
ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニ  
ン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、スチリル色素、アズレニウム色  
素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フェナントレ  
ン色素などのポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、アゾ  
金属錯体系、アントラキノ系、インジゴ系、インダンスレン系、オキサジン系  
、キサンテン系、ジオキサジン系、チアジン系、チオインジゴ系、テトラピラボ  
ルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフェノチアジン系、ナフトキノ  
ン系、フタロシアニン系、ベンゾキノ系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、  
ボルフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜  
配合して用いられる。なお、この発明のスチリル色素と組合せて用いる有機色素  
化合物としては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、波長400乃至850  
nmに吸収極大を有するものが望ましい。

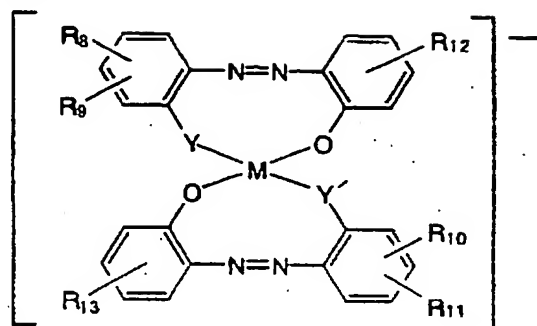
耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリ  
ン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラ  
シアノキノジメタン化合物、ジインモニウム塩、ビス〔2-クロロ-3-メト  
キシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル〕ニッケル(商品名『NK  
X-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)、ホルマザン金属錯体、ア  
ゾ系金属錯体などの金属錯体が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて  
用いられる。望ましい耐光性改善剤はニトロソ化合物やホルマザン金属錯体、ア

ゾ系金属錯体を含んでなるものであり、個々のニトロソ化合物及びホルマザン金属錯体としては、例えば、同じ特許出願人による特願平11-88983号明細書（発明の名称「フェニルピリジルアミン誘導体」）に開示されたフェニルピリジルアミン骨格を有するニトロソ化合物や、ホルマザン化合物の1又は複数を配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、有機溶剤におけるこの発明のスチリル色素の溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や自然光などの環境光への露光によるスチリル色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、光吸収剤としてのスチリル色素1モルに対して耐光性改善剤を0.01乃至10モル、望ましくは、0.05乃至5モルの範囲で加減しながら含有せしめる。

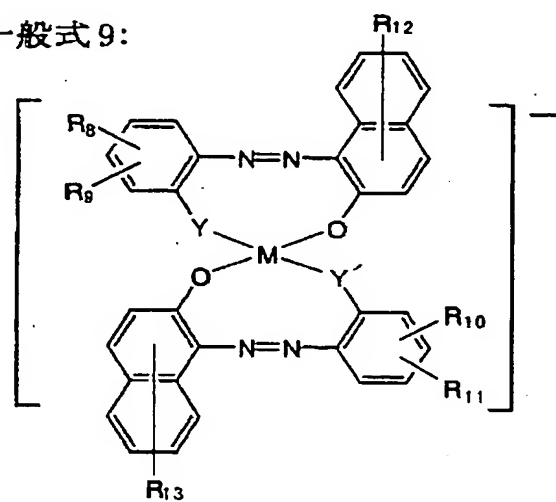
耐光性改善剤は、必ずしも、この発明のスチリル色素から独立した別個の化合物である必要はなく、必要に応じて、適宜のスペーサーと、架橋剤として、例えば、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属元素のアルコキシド若しくはシアレートか、あるいは、カルボニル化合物若しくはヒドロキシ化合物を配位子とするこれらの金属元素の錯体とを用いて、耐光性改善能を有する汎用のアゾ系、ビスフェニルジチオール系、フェニルビスジオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジチオール- $\alpha$ -ジケトン系などの有機金属錯体アニオンとこの発明のスチリル色素とを一体の塩、錯体又は複合体に形成してもよい。望ましいのはアゾ系の有機金属錯体アニオンであり、個々の有機金属錯体アニオンとしては、例えば、一般式8乃至一般式12で表されるものが挙げられる。



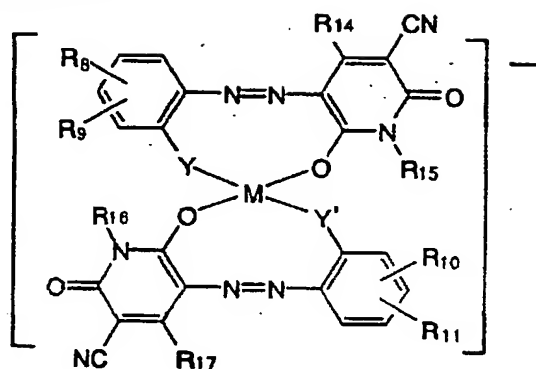
一般式8:



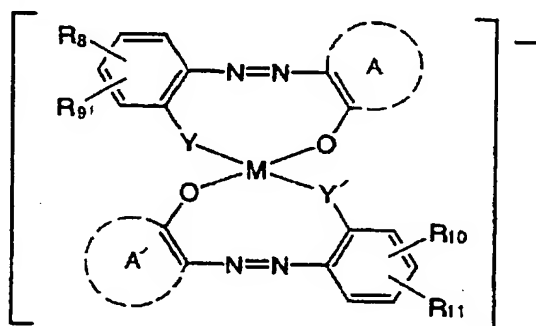
一般式9:



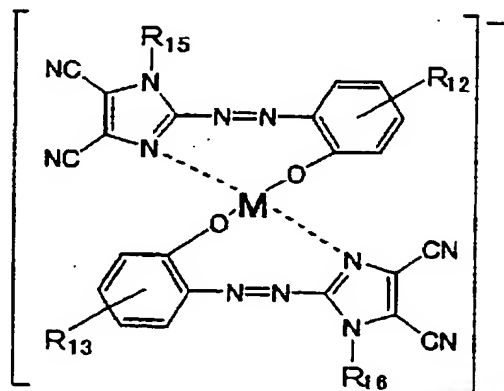
一般式10:



一般式11:



一般式12:



一般式 8 乃至一般式 11 を通じて、 $R_8$  乃至  $R_{11}$  は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ペンチル基、

イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、イソプロピルアミノスルホニル基などのアルキルアミノスルホニル基、シアノ基又はニトロ基を表す。Y 及び Y' は、例えば、酸素、硫黄、セレン、テルルなどの周期律表における第 16 族の元素から選ばれる互いに同じか異なるヘテロ原子を表す。一般式 8 乃至一般式 12 において、M は中心金属であって、通常、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、マンガン、テクネチウム、鉄、ルビジウム、コバルト、レニウム、ニッケル、パラジウム、銅、銀、亜鉛、カドミウムなどの周期律表における第 3 族乃至第 12 族の金属元素から選ばれる。

一般式 8、一般式 9 及び一般式 12 を通じて、 $R_{1,2}$  及び  $R_{1,3}$  は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのエーテル基、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノプロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、モノイソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、モノブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、*o*-トルイジノ基、*m*-トルイジノ基、*p*-トルイジノ基、キシリジノ基、ピリジルアミノ基、ピペラジニル基、ピペリジノ基、ピロリジノ基などの置換若しくは無置換の脂肪族、脂環式若しくは芳香族アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルホ基又はスルホンアミド基を表す。これらの置換アミノ基、カルバモイル基、スルホ基及

ビスルホンアミド基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル基、フェニル基、ビフェニリル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、キシリル基、メシチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などの置換基により置換されているもよい。

一般式10及び一般式12を通じて、 $R_{1,4}$ 乃至 $R_{1,7}$ は、それぞれ独立に、水素原子か、あるいは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基を表す。斯かる脂肪族炭化水素基は置換基を1又は複数を有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのエーテル基、フェニル基、ビフェニリル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

一般式11において、 $A$ 及び $A'$ は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれるヘテロ原子を1又は複数を含んでなる、互いに同じか異なる、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、ピペリジル基、キノリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリニル基、イミダゾリニル基などの五員環乃至十員環の複素環基を表し、その複素環基は、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ペンチル基、イソペン

チル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシ基、エトキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、ビフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、さらには、シアノ基、ニトロ基などの置換基を1又は複数有していてもよい。

ちなみに、上述したときアゾ系金属錯体をはじめとする有機金属錯体アニオンは、いずれも、汎用の方法によるか、あるいは、汎用の方法に準じて調製することができる。対イオンとして斯かる有機金属錯体アニオンを有するこの発明のスチリル色素は、自体耐光性を有することから、DVD-Rなどの高密度光記録媒体に用いる場合、必要不可欠の要素として他の耐光性改善剤を必ずしも併用しなくてよいこととなり、その結果として、光記録媒体の基板に塗布するに当って、溶液状態やアモルファス状態における耐光性改善剤との相溶性などを懸念する必要がなくなる。さらに、斯かるスチリル色素は、同じ理由により、光記録媒体において、書込光に応じて基板にピットを形成する光吸収剤としてだけではなく、他の光吸収剤の耐光性を改善する材料としても極めて有用である。有機金属錯体イオンを対イオンとするこの発明のスチリル色素としては、例えば、化学式5乃至化学式9、化学式34乃至化学式40、化学式47、化学式48、化学式53、化学式54、化学式59、化学式66及び化学式71乃至化学式76で表されるものが挙げられる。

この発明のスチリル色素は諸種の有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、スチリル色素を基板に塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるTFPか、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、*tert*-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブロモエタン、トリクロロエチ

レン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-イソプロポキシ-1-エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1, 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1, 3-ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜混合して用いる。

とりわけ、この発明のスチリル色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のスチリル色素を溶解し、基板に塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明のスチリル色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、

例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのアルコール類や、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮する。この発明のスチリル色素を斯かるアルコール類に溶解してポリカーボネートなどのプラスチック製基板に塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

基板も汎用のものでよく、通常、圧縮成形法、射出成形法、圧縮射出成形法、フォトリソ法（２Ｐ法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径１２ｃｍ、厚さ０．６ｍｍ又は１．２ｍｍのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長４００乃至８００ｎｍの範囲で８０％以上、望ましくは、９０％以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレンーアロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が０．３乃至０．８μｍの範囲になるように、また、深さが７０乃至２００ｎｍの範囲になるようにするのが望ましい。

この発明によるスチリル色素は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度０．５乃至５％（ｗ／ｗ）の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが１０乃至１，０００ｎｍ、望ましくは、５０乃至５００ｎｍになるように基板に均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリ

コン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、スチレンーブタジエンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンをはじめとするポリマーが単独又は組合せて、重量比で、スチリル色素の 0.01 乃至 10 倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明による DVD-R などの高密度光記録媒体は、例えば、GaN 系、AlGaInP 系、GaAsP 系、GaAlAs 系、InGaP 系、InGaAsP 系若しくは InGaAlP 系の半導体レーザー、あるいは、第二高調波発生素子 (SHG 素子) と組合せた YAG レーザーなどによる波長 650 nm 付近のレーザー光、とりわけ、630 乃至 680 nm のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、書込光よりやや長波長のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明のスチリル色素と組合せて用いる他の有機色素化合物や耐光性改善剤の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ピットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取る時の出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、4 mW を上回り、5



0 mWを越えない範囲で書き込み、読取は0.1乃至4 mWの範囲で加減する。  
記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

斯くして、この発明による光記録媒体においては、波長650 nm付近のレーザー光、とりわけ、630乃至680 nmのレーザー光による光ピックアップを用いることによって、現行の標準的なCD-Rに採用されている1.6  $\mu$ mを下回るトラックピッチ（通常0.74  $\mu$ m）で0.834  $\mu$ m/ビットを下回るビット長（通常0.4  $\mu$ m）の安定にして微小なビットを高密度且つ迅速に形成することができる。したがって、例えば、直径12 cmのディスク状基板を用いる場合には、公知のシアニン色素では容易に達成できなかった、記録容量が片面で0.682 GBを遥かに越え（通常、片面当り4.7 GB）、動画を約2時間分記録できる極めて高密度の光記録媒体を実現できることとなる。

この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録することができるので、文書、データ及びコンピュータプログラムなどを記録・管理するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教

育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、商業メッセージ、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

以上においては、この発明によるスチリル色素の光記録媒体の分野における用途として、書込光として波長650nm付近のレーザー光を用いる有機熱変形型光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明によるスチリル色素の用途はDVD-Rなどの高密度光記録媒体だけではなく、CD-Rなどの現行の光記録媒体において、例えば、波長775乃至795nmのレーザー光に感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、その光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節

したり補正するための材料としても有利に用いることができる。また、書込光として波長 650 nm 付近のレーザー光を用いる有機熱変形型光記録媒体に適用する場合であっても、この発明のスチリル色素をして基板上に直接ピットを形成せしめるのではなく、より長波長の、例えば、775乃至795 nmのレーザー光に感度を有する他の有機色素化合物の1又は複数と組合せることによって、波長 650 nm 付近のレーザー光による励起エネルギーをこの発明のスチリル色素を介してこれらの有機色素化合物に移動させ、もって、後者の化合物を分解することによって、間接的にピットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、この発明のスチリル色素が波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機熱変形型のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤との化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化される現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

さらに、この発明のスチリル色素は波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収することから、斯かるスチリル色素を含んでなるこの発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光に露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、色素レーザーにおけるレーザー作用物質、さらには、諸種の衣料を染色するための材料としても有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機や

パーソナルコンピューターなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

#### 実施例 1 : スチリル色素

反応容器にエタノール 150 ml をとり、1-ブチル-2,3,3-トリメチル-3H-ベンゾ[e]インドリウム=p-トルエンスルホナート 7.5 g と N,N-ジメチルベンズアルデヒド 3.0 g を添加した後、温浴上、攪拌しながら 2 時間反応させた。

反応混合物を熱時濾過し、濾液に過塩素酸ナトリウム 4.2 g の水溶液 5 ml を加え、温浴上、攪拌しながら 30 分間反応させた。反応混合物を冷却した後、析出した結晶を濾取し、メタノール/クロロホルム混液（容量比 1 : 1）を用いて再結晶したところ、化学式 31 で表されるスチリル色素の輝黄金色結晶が 7.2 g 得られた。

#### 実施例 2 : スチリル色素

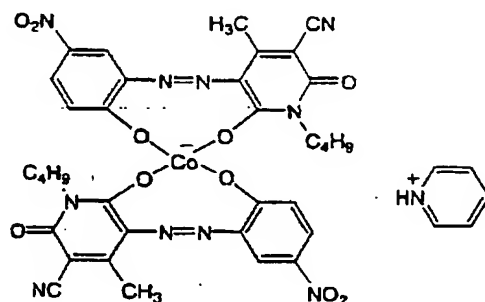
反応容器にエタノール 100 ml をとり、5-ジエチルアミノスルホニル-1,2,3,3-テトラメチル-3H-インドリウム=p-クロレート 5.0 g と N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒドを 2.1 g 添加した後、温浴上、攪拌しながら 2 時間反応させた。反応混合物を冷却した後、析出した結晶を濾取し、メタノール/クロロホルム混液（容量比 1 : 1）を用いて再結晶したところ、化学式 58 で表されるスチリル色素の輝青色結晶が 4.7 g 得られた。

#### 実施例 3 : スチリル色素

反応容器にアセトニトリル 300 ml をとり、化学式 4 で表されるスチリル色素 1.2 g と、耐光性改善能を有する化学式 82 で表されるアゾ系の有機金属錯

体 2.0 g をそれぞれ添加し、溶解し、80℃で1時間加熱攪拌した後、溶剤を留去したところ、有機金属錯体アニオンを対イオンとする化学式 8 で表されるこの発明のスチリル色素の暗緑色結晶が 1.6 g 得られた。

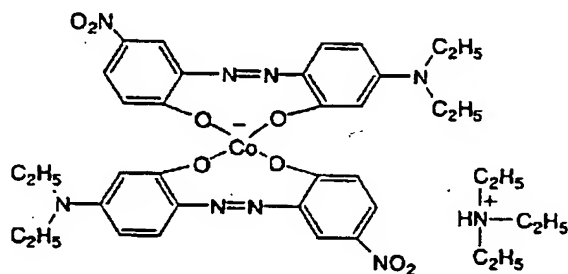
化学式 82:



実施例 4 : スチリル色素

原料化合物として、化学式 58 で表されるスチリル色素 2.7 g と、耐光性改善能を有する化学式 83 で表されるアゾ系の有機金属錯体 3.0 g とを用いた以外は実施例 3 におけると同様に反応させ、反応混合物を処理したところ、有機金属錯体アニオンを対イオンとする化学式 59 で表されるこの発明のスチリル色素の暗緑色結晶が 3.9 g 得られた。

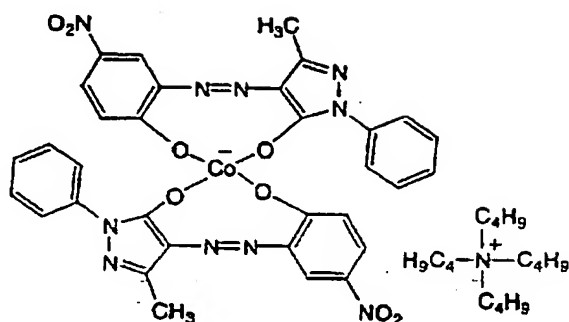
化学式 83:



実施例 5 : スチリル色素

原料化合物として、化学式 4 で表されるスチリル色素 1.2 g と、耐光性改善能を有する化学式 84 で表されるアゾ系の有機金属錯体 2.0 g とを用いた以外は実施例 3 におけると同様に反応させ、反応混合物を処理したところ、有機金属錯体アニオンを対イオンとする化学式 7 で表されるこの発明のスチリル色素の暗緑色結晶が 1.9 g 得られた。

## 化学式84:



なお、この発明のスチリル色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式1乃至化学式81で表されるものを含めて、いずれも、実施例1乃至実施例5の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて調製することができる。

## 実施例6：スチリル色素の光特性

表1に示すこの発明のスチリル色素と、化学式85で表される公知の類縁化合物につき、常法にしたがって、メタノール溶液にしたときと、ガラス板上に成膜したときの可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。そのときに得られた溶液状態及び薄膜状態における吸収極大波長を表1に纏めた。第1図及び第2図に示すのは、それぞれ、化学式31で表されるこの発明のスチリル色素と化学式85で表される公知の類縁化合物の薄膜状態における可視吸収スペクトルである。ちなみに、化学式85で表されるスチリル色素は、高密度光記録媒体における有用性が報告されている公知の類縁化合物である。

## 化学式85:

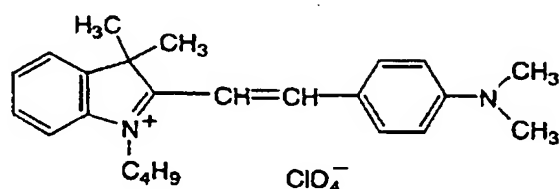


表 1 :

スチリル色素	吸収極大波長 (nm)		融点 (℃)	分解点 (℃)	備 考
	溶液	薄膜			
化学式 7	547	607	*	304.1	本発明
化学式 8	514	529, 598	*	302.2	本発明
化学式 3 1	562	555, 597	259	267.0	本発明
化学式 3 2	561	555, 597	251	267.0	本発明
化学式 3 4	542	564	*	273.7	本発明
化学式 5 8	565	550, 590	*	260.0	本発明
化学式 5 9	549	568	*	277.8	本発明
化学式 8 5	547	583	225	247.0	対 照

註：\*は、融点を有しないか、融点と分解点とが区別し難いことを表す。

表 1 における吸収極大波長並びに第 1 図及び第 2 図の可視吸収スペクトルは、この発明のスチリル色素が、公知の類縁化合物と同様、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収することを示している。ただし、試験に供したこの発明のスチリル色素のうちでも、化学式 7、化学式 8、化学式 3 1、化学式 3 2 及び化学式 5 8 で表されるものは、化学式 8 5 で表される公知の類縁化合物と比較して、薄膜状態における吸収極大波長が長波長側に大きくシフトしており、波長 650 nm 付近における吸光度が有意に大きかった。これらの結果は、波長 650 nm 付近において、この発明のスチリル色素が公知の類縁化合物と同等の光特性か、あるいは、それを上回る光特性を発揮することを物語っている。

#### 実施例 7：スチリル色素の熱特性

被験試料として、表 1 に示すこの発明のスチリル色素のいずれかを適量とり、デジタル熱分析計（商品名『TG/DTA 220 型』、セイコー電子工業株式会社製造）を用いる通常の示差熱分析（以下、「DTA」と略記する。）及び熱重量分析（以下、「TGA」と略記する。）に供することによって、融点（TGA において、被験試料としてのスチリル色素が吸熱し始める温度）及び分解点（DTA において、被験試料としてのスチリル色素の重量が減少し始める温度）をそれぞれ決定した。併行して、化学式 8 5 で表される公知の類縁化合物についても

同様の分析をした。結果を表 1 に併記する。化学式 31 で表されるこの発明のステリル色素と化学式 85 で表される公知の類縁化合物については、それぞれ、第 3 図及び第 4 図に TGA 及び DTA の分析結果を示した。なお、TGA 及び DTA において、雰囲気温度は 10℃/分の昇温モードに設定した。

表 1 及び第 4 図の結果に見られるとおり、化学式 85 で表される公知の類縁化合物は互いに分離した融点と分解点とを有するうえに、分解点付近における分解が著しく緩慢であった。これに対して、試験に供したこの発明のステリル色素は、いずれも、分解点付近で急峻に分解し、とりわけ、化学式 7、化学式 8、化学式 34、化学式 58 及び化学式 59 で表されるステリル色素にいたっては、分解点に達すると同時に分解するほど急峻な分解性を示した。また、試験に供したこの発明のステリル色素は、いずれも、分解点が 260℃以上と著しく高く、化学式 7 及び化学式 8 で表されるものにいたっては、実に、300℃にも達する著しく高い分解点を示した。特筆すべきは、公知の類縁化合物が融点及び分解点をそれぞれ有し、しかも、それらが互いに分離し、温度差が 22℃にも達したのに対して、試験に供したこの発明のステリル色素のほとんどが、融点と区別し難い分解点か分解点のみを有していたことである。これらの結果は、この発明のステリル色素が、熱特性において、公知の類縁化合物を凌駕することを物語っている。

化学式 85 で表される公知の類縁化合物のように、緩慢に分解する色素は、既述のとおり、DVD-R などの高密度光記録媒体において、その限られた記録面に安定にして微小なピットを高密度に形成するのが困難である。また、基板のガラス転移温度にもよるが、分解点が高い色素は、一般に、光記録媒体において光吸収剤として用いると、低出力のレーザー光で情報を書き込める利点がある半面、読取に際して、レーザー光に長時間露光すると、蓄積した熱によって記録面におけるピット周辺やピットが形成されていない部分に変形し、ジッターや読取エラーが発生し易くなる。この発明のステリル色素が薄膜状態において波長 650 nm 付近の可視光を実質的に吸収することと、融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、しかも、その分解点が高く、分解点付近における分解速度が際立って大きいことは、この発明のステリル色素を光吸収剤として用いることによって、ジッターが小さく、読取エラーが発生し難い、読取光や自然光などの環境光への

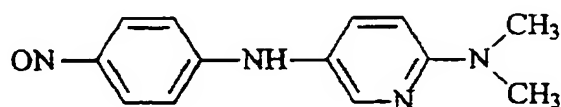


露光に対して安定な高密度光記録媒体が得られることを物語っている。

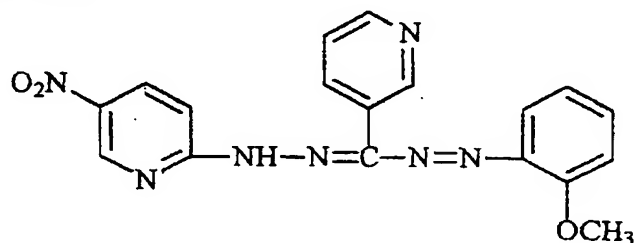
#### 実施例 8 : スチリル色素の耐光性改善

被験試料として、表 2 に示すこの発明のスチリル色素のいずれかを T F P 3 m l に 1 5 m g 加え、さらに、耐光性改善剤として、化学式 8 6 で表されるフェニルピリジルアミン誘導体か、あるいは、化学式 8 7 で表されるホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体を 2 m g 加え、室温下にて超音波を 5 分間印加して溶解させた。その後、常法にしたがって、この溶液を研磨したガラス基板 ( 5 c m × 5 c m ) の片面に一定量滴下し、基板を 1 , 0 0 0 r p m で 1 分間回転させることによって溶液を基板上に均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させた。

化学式 86:



化学式 87:



次いで、スチリル色素を塗布した基板の波長 5 5 0 n m における透過率 ( T<sub>0</sub> ) を測定した後、ガラス基板を 5 0 0 W キセノンランプから 7 c m 隔てた位置に固定し、基板に冷風を送風しながら、キセノンランプに 2 5 分間露光した。その後、直ちに、波長 5 5 0 n m における透過率 ( T ) を再度測定し、これらの透過率 T<sub>0</sub> 及び T をスチリル色素ごとに数式 1 に代入してスチリル色素の残存率 ( % ) を計算した。併行して、耐光性改善剤を省略する系をスチリル色素ごとに設け、これらを上記と同様に処置して対照とした。結果を表 2 に示す。

数式 1 :

$$\text{色素残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

表 2 :

スチリル色素	耐光性改善剤	色素残存率 (%)
化学式 4	化学式 8 3 のアゾ系金属錯体を添加	86.5
化学式 5	アゾ系金属錯体アニオンを一体化	99.2
化学式 7	アゾ系金属錯体アニオンを一体化	99.8
化学式 8	アゾ系金属錯体アニオンを一体化	99.9
化学式 3 1	無添加	45.0
化学式 3 1	化学式 8 6 のフェニルピリジルアミン誘導体を添加	66.0
化学式 3 1	化学式 8 7 のホルマザンニッケル錯体を添加	96.0
化学式 5 8	無添加	10.9
化学式 5 8	化学式 8 6 のフェニルピリジルアミン誘導体を添加	75.5
化学式 5 9	アゾ系金属錯体アニオンを一体化	99.3

表 2 の結果にみられるとおり、耐光性改善剤を省略した系においては、僅か 2 5 分間の露光によって 5.5 乃至 8.9 % のスチリル色素が変化し、当初の光特性を発揮し得なくなっていたのに対して、化学式 8 6 で表されるフェニルピリジルアミン誘導体又は化学式 8 7 で表されるホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体を共存せしめた系や、アゾ系金属錯体アニオンを対イオンとする、化学式 5、化学式 7、化学式 8 又は化学式 5 9 で表されるスチリル色素の系においては、いずれも、当初の 6.6 % を上回るスチリル色素が変化することなく残存していた。とりわけ、ホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体やアゾ系金属錯体による耐光性改善には目覚しいものがあり、実に 9.6 % を上回るスチリル色素が変化することなく残存していた。これらの結果は、フェニルピリジルアミン骨格を有するニトロソ化合物、ホルマザン化合物を配位子とする金属錯体及びアゾ系金属錯体がこの発明のスチリル色素の耐光性改善に極めて有効であり、とりわけ、ホルマザン金属錯体や、スチリル色素と一体化するか一体化しないアゾ系金属錯

体が著効を発揮することを物語っている。

#### 実施例 9 : 光記録媒体

光吸収剤として化学式 3 1、化学式 3 2 及び化学式 5 8 で表されるスチリル色素のいずれかを T F P に濃度 3 . 0 % ( w / w ) になるように加え、さらに、耐光性改善剤として、同じ特許出願人による特願平 1 1 - 1 6 3 0 3 6 号明細書 ( 発明の名称「ホルマザン金属錯体」) に開示された発明による、化学式 8 7 で表されるホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体を、濃度 0 . 3 5 % ( w / w ) になるように添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。常法にしたがって、この溶液を膜濾過した後、トラック内周に同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部 ( トラックピッチ 0 . 7 4  $\mu$  m、幅 0 . 3  $\mu$  m、深さ 7 6 n m ) を射出成形により転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板 ( 直径 1 2 c m、厚さ 0 . 6 m m ) の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ 1 0 0 n m の記録層を形成した。その後、基板に金を厚さ 1 0 0 n m になるように蒸着して記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂 ( 商品名『ダイキュアクリア S D 1 7 0 0』、大日本インキ化学工業株式会社製造) を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成した後、保護層に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護板 ( 直径 1 2 c m、厚さ 0 . 6 m m ) を取り付けることによって種類の光記録媒体を作製した。

本例の光記録媒体は、いずれも、4 G B を越える記録容量を有し、発振波長 6 5 0 n m 付近のレーザー素子を用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。発振波長 6 5 8 n m の半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1  $\mu$  m / ピットを下回る微小なピットが 1  $\mu$  m を下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

#### 実施例 1 0 : 光記録媒体

光吸収剤として化学式 7、化学式 8、化学式 3 4 又は化学式 5 9 のいずれかで表されるこの発明のスチリル色素を T F P に濃度 2 % ( w / w ) になるように添加し、暫時加熱した後、超音波を印加して溶解した。常法にしたがって、この溶

液を膜濾過した後、トラック内周に同期信号、トラック及びセクターの番地を表示する凹部を転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直径12 cm、0.6 mm）の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ120 nmの記録層を形成した。その後、基板に銀を厚さ100 nmになるようにスパッタリングして記録層に密着する反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキュアクリアSD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成した後、保護層に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護板（直径12 cm、厚さ0.6 mm）を取り付けることによって4種類の光記録媒体を作製した。

本例の光記録媒体は、いずれも、4 GBを越える記録容量を有し、発振波長650 nm付近のレーザー素子を用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。発振波長658 nmの半導体レーザー素子を用いて情報を書き込んだ本例の光記録媒体の記録面を電子顕微鏡で観察したところ、1  $\mu$ m/ピットを下回る微小なピットが1  $\mu$ mを下回るトラックピッチで高密度に形成されていた。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、この発明は新規なスチリル色素の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。この発明のスチリル色素は可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長650 nm付近の可視光を実質的に吸収する。また、この発明のスチリル色素は融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、しかも、その多くは分解点が高く、耐熱性が大きいうえに、分解点付近で急峻に分解する。したがって、この発明のスチリル色素は斯かる性質を具備する有機色素化合物を必要とする、例えば、光記録媒体、光化学的重合、太陽電池、染色などの諸分野において多種多様の用途を有するものであって、とりわけ、光記録媒体の分野においては、例えば、DVD-Rにおけるがごとく、情報の書込に際して、限られた記録面に安定にして微小なピットを高密度且つ迅速に形成しなければならない高密度光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。

光吸収剤として斯かるスチリル色素を用い、波長650 nm付近のレーザー光により情報を書き込むこの発明の光記録媒体は、光吸収剤としてポリメチン色素

を用い、波長 775 nm 又は 795 nm のレーザー光により情報を書き込む現行の光記録媒体と比較して、安定にしてより微小なピットをより小さなトラックピッチで高密度且つ迅速に形成できることから、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を桁違いに大量且つ高密度に記録できることとなり、その結果として、情報記録に要する 1 ビット当りの価格を大幅に下げることができる実益がある。

斯くも有用なスチリル色素は、活性メチル基を有する 3, 3-ジメチルベンゾインドリウム化合物又はアミノスルホニル基を有する 3, 3-ジメチルインドリウム化合物のいずれかと、アルデヒド基を有する芳香族アミン化合物とを反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により、所望量を容易に得ることができる。

斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であるといえる。

【図面の簡単な説明】

第 1 図は、この発明によるスチリル色素の薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

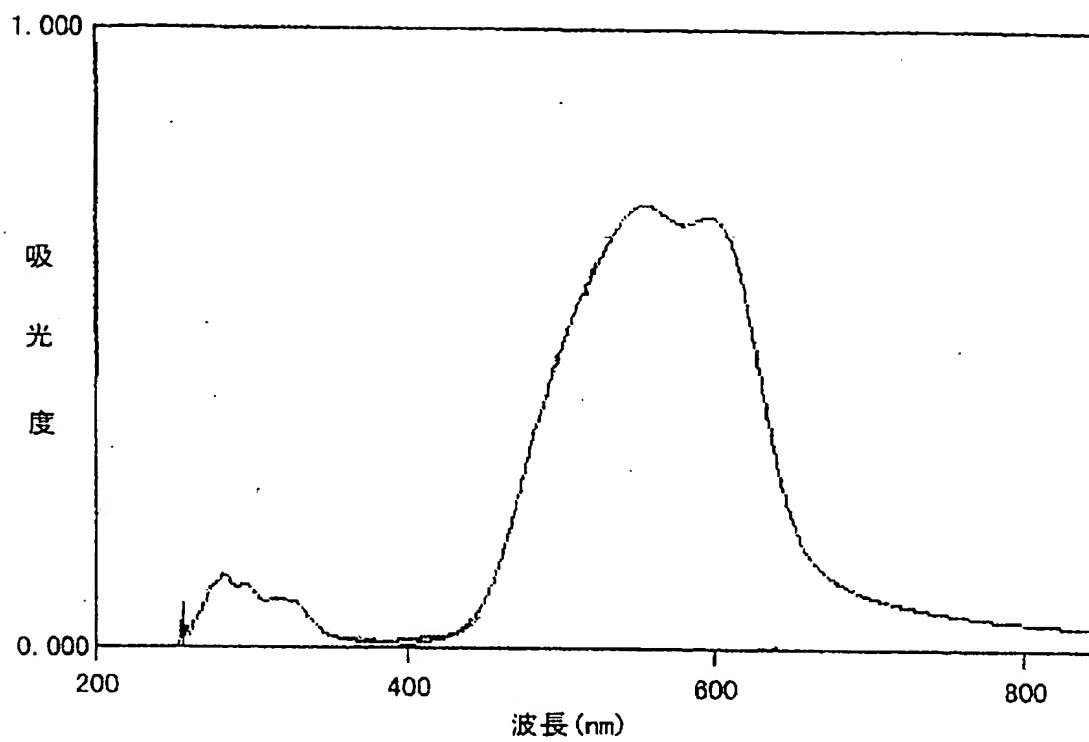
第 2 図は、公知の類縁化合物の薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

第 3 図は、この発明によるスチリル色素の DTA 及び TGA の結果を示す図である。

第 4 図は、公知のスチリル色素の DTA 及び TGA の結果を示す図である。

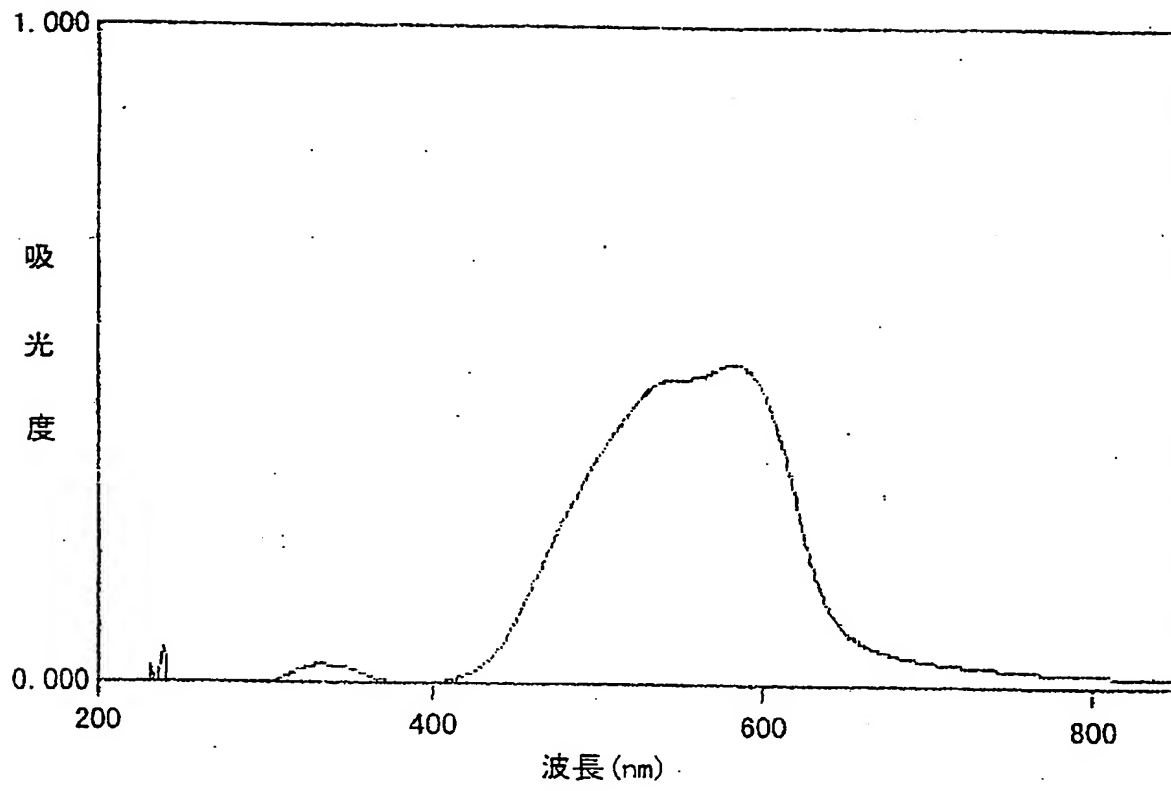
【 図 1 】

第 1 図



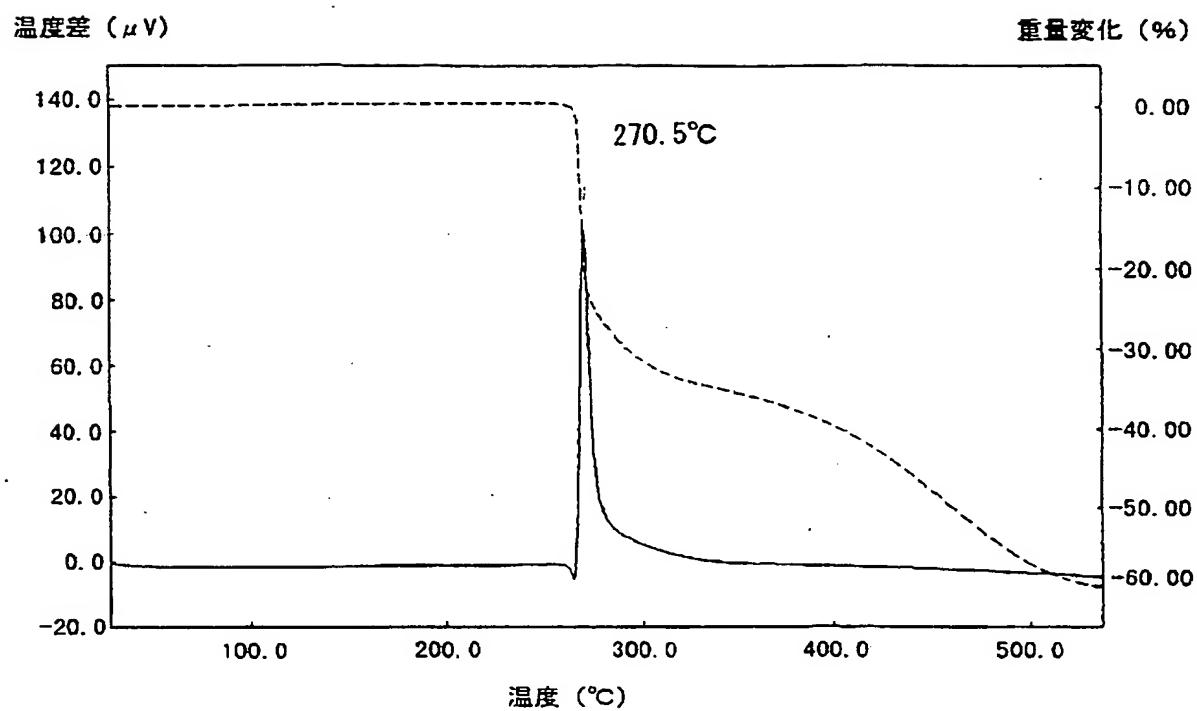
【 図 2 】

第 2 図



【 図 3 】

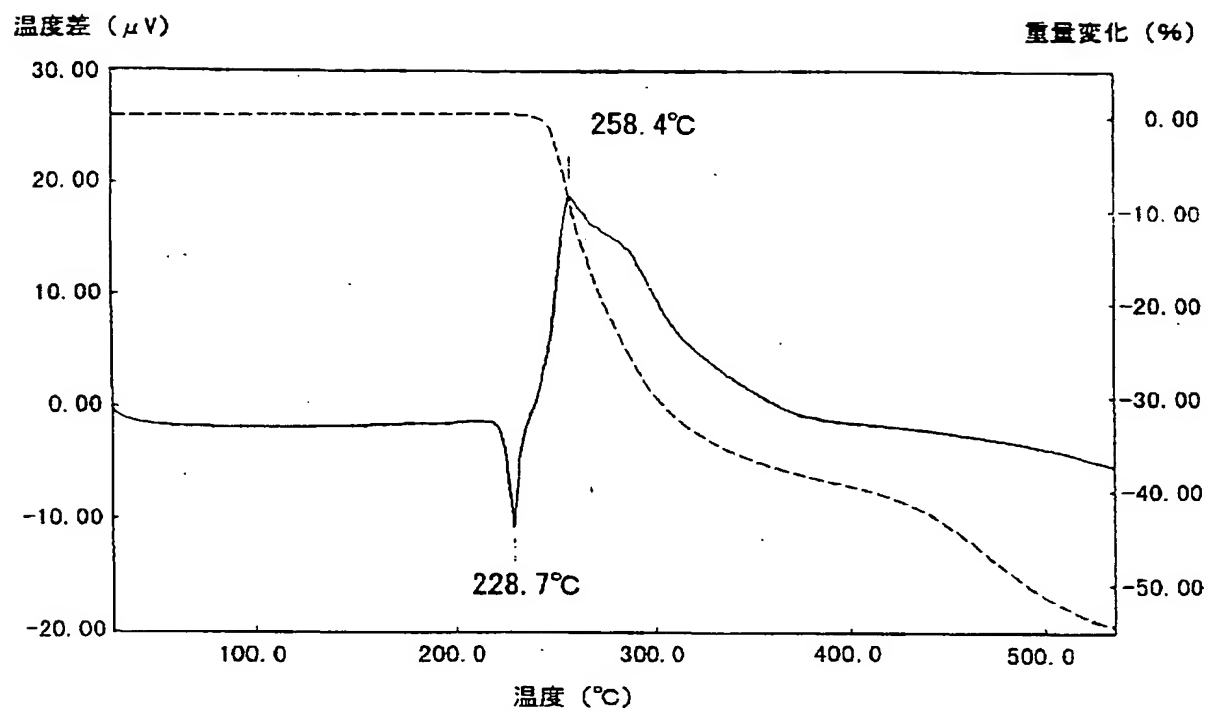
## 第 3 図





【 图 4 】

第 4 图



## 【 国際調査報告 】

国際調査報告		国際出願番号 PCT / JP 00 / 06312
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 09B 23 / 14, B 41M 5 / 26		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 09B 23 / 14, B 41M 5 / 26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	GB, 2004380, A (Eastman Kodak Company) 19. 9月. 1978 (19. 09. 78) & JP, 54-56818, A & DE, 2840634, A1	1-11 12-20
X A	GB, 1466440, A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 27. 9月. 1974 (27. 09. 74) & JP, 50-59418, A & US, 3996215, A	1-11 12-20
X A	GB, 1372622, A (SANDOZ LTD.) 3. 1月. 1972 (03. 01. 72) & US, 3957767, A & DE, 2200027, A1	1-11 12-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	22. 12. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式 PCT / ISA / 210 (第2ページ) (1998年7月)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT / JP 00 / 06312

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 2-179617, A (松下電器産業株式会社) 12. 7月. 1990 (12. 07. 90) (ファミリーなし)	1-11 12-20

---

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。